

TESIS CARRERA DE DOCTORADO EN FÍSICA

**DINÁMICA VIBRACIONAL DE NANOESTRUCTURAS
SEMICONDUCTORAS BIDIMENSIONALES:
SUPERREDES Y DICALCOGENUROS DE METALES DE
TRANSICIÓN**

Mg. Pedro Ignacio Soubelet
Doctorando

Dr. Axel E. Bruchhausen
Director

Miembros del Jurado

Dra. Ana M. Llois, Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, Centro Atómico
Constituyente

Dr. Diego F. Grosz, Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche

Dr. J. Esteban Gayone, Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche

Dr. Armando Aligia, Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche (suplente)

Dr. Blas Alascio, Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche (suplente)

3 de Junio de 2019

Laboratorio de Fotónica y Optoelectrónica – Centro Atómico Bariloche

Instituto Balseiro
Universidad Nacional de Cuyo
Comisión Nacional de Energía Atómica
Argentina

Al lector interesado.

Índice de contenidos

Índice de contenidos	v
Resumen	vii
Abstract	ix
Contexto y motivación	xi
1. Marco teórico y técnicas experimentales	1
1.1. Generalidades sobre los sistemas estudiados	1
1.1.1. Superredes semiconducotras	1
1.1.2. Semiconductores multicapa	3
1.2. Técnicas experimentales utilizadas	6
1.2.1. Fotoluminiscencia	8
1.2.2. Espectroscopía Raman	13
1.2.3. Espectroscopía ultrarrápida	19
1.3. Conclusiones parciales del capítulo	37
2. Superredes semiconductoras	39
2.1. Estructura electrónica y confinamiento de electrones y huecos en superredes	40
2.2. Modos vibracionales acústicos en superredes	49
2.3. Espectroscopía Raman en superredes	57
2.3.1. Espectroscopía Raman en geometría de retrodispersión normal al plano de la superred	57
2.3.2. Espectroscopía Raman en el plano	60
2.4. Espectroscopía ultrarrápida en superredes	69
2.4.1. Espectroscopía ultrarrápida con incidencia en dirección normal al plano de la superred	70
2.4.2. Espectroscopía ultrarrápida con incidencia en dirección paralela al plano de la superred	74

2.4.3. Espectroscopía ultrarrápida resonante con estados electrónicos confinados	76
2.5. Conclusiones parciales del capítulo	99
3. Semiconductores multicapa	101
3.0.1. Descripción de las muestras	102
3.1. Bandas electrónicas y experimentos de fotoluminiscencia en multicapas de MoSe ₂	104
3.2. Espectroscopía Raman en multicapas de MoSe ₂	107
3.2.1. Raman resonante con estados electrónicos confinados	118
3.3. Espectroscopía ultrarrápida en multicapas de MoSe ₂	124
3.3.1. Simulación de la señal de pump-probe para muestras suspendidas	132
3.3.2. Decaimiento de los modos vibracionales	138
3.3.3. Efectos del sustrato y adhesión de las muestras	154
3.4. Conclusiones parciales del capítulo	165
Conclusiones	167
A. Cálculo de los tensores Raman para fonones acústicos	171
B. Ecuaciones de balance para las transiciones $e1lh1$ y $e2hh2$	177
C. Normalización de los espectros Raman y factor de mejora	181
Bibliografía	185
Publicaciones	209
C.0.1. Publicaciones asociadas a esta tesis	209
C.0.2. Publicaciones adicionales realizadas durante el período de la tesis	209
Agradecimientos	211

Resumen

Las propiedades vibracionales tienen una participación fundamental en la determinación de las propiedades físicas de los materiales en general. En particular, en materiales semiconductores, los fonones (cuantos de vibración) son los principales portadores de calor y su interacción con los portadores de carga define gran parte de sus propiedades, como por ejemplo la conductividad térmica y eléctrica. Por esta razón, el estudio de los modos vibracionales y su interacción con los portadores de carga en estructuras fabricadas con estos materiales tiene un gran interés, no sólo desde el punto de vista de su física fundamental, sino también desde el punto de vista tecnológico.

A lo largo de este trabajo de tesis se estudió exhaustivamente la dinámica vibracional de dos tipos diferentes de sistemas semiconductores, los cuales permiten, bajo determinadas circunstancias, ejercer control sobre sus diferentes excitaciones elementales como ser excitones y fonones, y la interacción de estos con fotones. Estos sistemas son, por un lado, las superredes semiconductoras del tipo III-V y, por otro, los semiconductores de multicapas moleculares.

El primer caso analizado corresponde al de heteroestructuras de GaAs/AlAs crecidas epitaxialmente, en las cuales se ven fuertemente modificadas las densidades de estados electrónica y vibracional. En esta clase de estructuras se basan una gran cantidad de dispositivos optoelectrónicos actuales (diodos emisores, láseres de estados sólido, etc.).

El segundo sistema semiconductor lo constituyen los dicalcogenuros de metales de transición. Esta novedosa clase de materiales está formada por capas moleculares bidimensionales y, mediante exfoliación, es posible aislar monocapas de dimensiones atómicas, cuyas propiedades mecánico-estructurales, ópticas y electrónicas han despertado un interés sin precedentes en la comunidad científica y tecnológica. Su utilización en combinación con otros calcogenuros ha impulsado nuevas escalas de miniaturización de diferentes dispositivos multifuncionales. En este trabajo nos hemos centrado en el estudio de un dicalcogenuro en particular, el diseleniuro de molibdeno (MoSe_2).

Ambos sistemas se estudiaron por medio de la técnica de espectroscopía Raman, una técnica que ha demostrado, a lo largo de las últimas cinco décadas, ser muy adecuada para acceder a la información espectral de los modos acústicos presentes en estas

estructuras. Para el caso de las superredes, mediante esta técnica, se propuso la utilización de esquemas de dispersión novedosos y diferentes a los usuales. Se propuso una estructura de guía de onda híbrida, acústica y óptica a la vez, en la cual los modos vibracionales que se generan poseen un vector de onda en el plano de la superred y se encuentran guiados a través de la misma. Estas geometrías de dispersión permiten tener acceso a modos acústicos transversales que están prohibidos bajo geometrías de dispersión usuales.

En los semiconductores multicapa la espectroscopía Raman permitió la caracterización exhaustiva de los modos vibracionales de muestras de MoSe_2 , en función del número de capas moleculares (desde una única monocapa hasta el caso masivo), hallándose características espectrales no informadas hasta la fecha en la literatura. Finalmente, se hicieron experimentos de espectroscopía Raman resonante con los distintos estados electrónicos del material permitiendo, de este modo, el estudio del acoplamiento fotón-excitón. La dinámica de estos fonones, directamente en el espacio temporal, fue estudiada por medio de la técnica de espectroscopía ultrarrápida. El método utilizado fue el de “bombeo y sondeo” (comúnmente denominado *pump-probe*), donde se estudia la evolución de fonones acústicos, generados coherentemente por medio de una excitación impulsiva de la muestra provista por pulsos láser ultracortos.

En el caso de las superredes, estos experimentos permitieron poner a prueba la estructura de guía de onda acústica. Por otro lado, al realizar experimentos sintonizando la energía del láser de excitación en torno a la energía de los estados electrónicos confinados, fue posible evaluar y estudiar directamente en el espacio temporal el acoplamiento entre los estados electrónicos y vibracionales, así como los efectos de generación resonante de fonones acústicos coherentes.

Para el caso de los semiconductores multicapa, la técnica de pump-probe permitió realizar un estudio detallado de la vida media de uno de los modos vibracionales propios de esta clase de sistemas, el modo de “respiración intercapa” (*breathing mode*). Finalmente, analizando este modo particular que evidencia directamente el acoplamiento intercapa, se estudiaron los efectos de adhesión de estas muestras al sustrato. Al ser sometidos a la condición de contorno del sustrato, se observaron cambios muy significativos respecto a las muestras suspendidas, no sólo en la parte fonónica sino, también, sobre sus estados excitónicos.

Si bien el trabajo tiene su foco principalmente en el área de la física experimental, presentamos diversos modelos teóricos fenomenológicos que explican conceptualmente gran parte de las observaciones realizadas.

Palabras clave: DINÁMICA VIBRACIONAL, ESPECTROSCOPIA RAMAN, ESPECTROSCOPIA ULTRARRÁPIDA, SUPERREDES, DICALCOGENUROS DE METALES DE TRANSICIÓN

Abstract

The vibrational properties have a fundamental role in the determination of the physical properties of materials in general. In particular, in semiconductor materials, phonons (quanta of vibration) are the main heat carriers, and their interaction with charge carriers defines a large part of their properties, such as thermal and electrical conductivity. For this reason, the study of vibrational modes and their interaction with charge carriers in structures made of these materials is of great interest, not only from the point of view of their fundamental physics, but also from a technological perspective.

In this thesis we thoroughly study the vibrational dynamics of two different types of semiconductor systems, which enable, under certain conditions, the control of their different elementary excitations such as excitons and phonons, and their interaction with light (photons). These systems are, on the one hand, semiconductor superlattices of type III-V and, on the other hand, multilayered molecular semiconductors.

The first analyzed case corresponds to epitaxially grown GaAs/AlAs heterostructures, in which the densities of electronic and vibrational states are strongly modified. A large number of optoelectronic devices are based on this class of structures (emitting diodes, solid state lasers, etc.)

The second system consists of semiconductor transition metal dichalcogenides. These novel class of materials is made up of two-dimensional molecular layers and, by exfoliation, it is possible to isolate monolayers of atomic dimensions, whose mechanostructural, optical, and electronic properties have aroused unprecedented interest in the scientific and technological communities. Its use, in combination with other chalcogenides with different characteristics, has promoted new scales of miniaturization of different multifunctional devices. In this work we have focus on the study of a particular dichalcogenide: molybdenum diselenide (MoSe_2).

Both systems were studied using Raman spectroscopy, a technique that has proven over the last five decades to be very suitable for accessing the spectral information of acoustic modes present in these structures. A key point of this technique is the experimental geometry, which dictates the selection rules for sensing the mechanical motion. In the case of superlattices, we proposed novel dispersion schemes. These

dispersion geometries allow access to transverse acoustic modes that are forbidden under usual dispersion geometries. In this context, we proposed a hybrid, acoustic and optical waveguide structure, in which the vibrational modes that are generated have a wave vector in the superlattice plane and are guided through it.

In multilayered semiconductors, Raman spectroscopy enabled an exhaustive characterization of the vibrational modes of MoSe₂ samples as a function of the number of molecular layers (from a single monolayer to bulk), finding spectral features that were not yet reported in the literature. Finally, resonant Raman spectroscopy experiments were made with different electronic states of the material, allowing the study of the photon-exciton coupling.

The temporal dynamics of phonons was studied by means of ultrafast optical spectroscopy. The method used was the “pump-probe”, where the excitation of coherent acoustic phonons in the structures was investigated by means of the impulsive absorption of ultra-short laser pulses.

In the case of the superlattices these experiments enabled to test the acoustic waveguide structure. On the other hand, when performing experiments tuning the energy of the excitation laser around the energy of the confined electronic states, it was possible to evaluate and study directly in the time domain the coupling between electronic and vibrational states, as well as the effects of resonant generation of coherent acoustic phonons.

In the case of multilayered semiconductors, the pump-probe technique allowed a detailed study of the lifetime of one of the characteristic vibrational mode of this class of systems, the “breathing mode”, which demonstrates the interlayer coupling. Finally, analyzing this mode, the adhesion effects of these samples to the substrate were studied. Very significant changes were observed, when comparing a substrate boundary condition to suspended samples, not only on the phonons, but also on their excitonic states.

Although this thesis is mainly focused on the experimental results, we present several phenomenological models that conceptually explain most of the observed underlying physics we observed.

Keywords: VIBRATIONAL DYNAMICS, RAMAN SPECTROSCOPY, ULTRA-FAST SPECTROSCOPY, SUPERLATTICES, TRANSITION METAL DICHALCOGENIDES

Contexto y motivación

A lo largo de las últimas décadas, las grandes revoluciones tecnológicas transformaron nuestra sociedad y nuestras vidas cotidianas. Estas innovaciones se han basado principalmente en nuestra capacidad creciente para manipular dos partículas: electrones y fotones. Particularmente, el control de electrones en semiconductores generó cambios fundamentales, tras permitir la fabricación de dispositivos que se encuentran presentes en todos los aspectos de nuestra vida cotidiana. De la misma manera, el desarrollo de tecnologías y materiales con los que es posible manipular eficientemente fotones, convirtió a estas partículas en protagonistas y responsables fundamentales del salto comunicacional a través del uso de fibras ópticas y microondas. Actualmente, es posible controlar el espectro electromagnético desde frecuencias en torno a 10^6 Hz, en el rango de las ondas de radio de amplitud modulada, hasta 10^{20} Hz en la tomografía por emisión de positrones (PET) [1].

Una tercera partícula ha despertado en la actualidad un creciente interés: el fonón. Dado el éxito en el manejo de electrones y fotones, existe un fuerte atractivo en lograr un grado similar de avance con los fonones. Tanto el calor como el sonido pueden ser descritos como vibraciones mecánicas transmitidas a través de los átomos de la red. Estas vibraciones cubren el espectro desde las bajas frecuencias relacionadas al sonido (~ 10 kHz) y ultrasonido (\sim MHz) hasta las frecuencias asociadas al calor (\sim THz) [1] solo que el calor, a diferencia del sonido y ultrasonido, consiste en una suma incoherente de modos vibracionales de la red. La propagación de las ondas de sonido y ultrasonido fue ampliamente estudiada y eficientemente controlada [2, 3], lográndose la capacidad técnica para manipular ondas acústicas de microondas en aplicaciones como el procesamiento y la detección de señales de radio. La gran mayoría de estos dispositivos se componen de materiales piezoeléctricos excitados electrónicamente [4]. Sin embargo, es en estos últimos años que el estudio de las vibraciones en sus frecuencias más altas (de los \sim GHz a los \sim THz) comenzó a ser posible [1, 4–6]. El principal interés se debe a que una gran variedad de propiedades electrónicas en sólidos, y en particular en materiales semiconductores, se encuentran determinadas por los modos vibracionales presentes en la estructura de estos materiales [7]. Un ejemplo de esto es que los fonones de un material constituyen el mayor límite a la conductividad eléctrica [7] y son, a su vez, el mecanismo más importante para la relajación de la energía cinética de los portadores

en las bandas de energía a temperatura ambiente. Es por esto que los modos vibracionales limitan la eficiencia de los dispositivos electrónicos y optoelectrónicos [8–11], además de ser los principales portadores de calor en materiales semiconductores [6, 12–15]. Esta situación se ve agravada en la actualidad por la notoria disminución en el tamaño de los dispositivos y estructuras, y el aumento en sus velocidades y frecuencias de operación, requiriendo una comprensión y control más sofisticados del transporte térmico en la nanoescala [5, 6, 16].

El estudio y manipulación de frecuencias acústicas mayores dio origen a una nueva rama de la materia condensada denominada “ingeniería de fonones” o “nanofonónica” [6, 16], cuyo objetivo se centra en el estudio de las propiedades vibracionales con la intención de generar y manipular pulsos acústicos por medio de cristales fonónicos. Estos, son estructuras artificiales que presentan una modulación periódica de sus propiedades elásticas, lo que induce la aparición de bandas acústicas y “brechas” o *gaps* prohibidos, a la vez que permite alcanzar frecuencias acústicas muy altas. El efecto de estos cristales periódicos sobre una onda acústica es, consecuentemente, similar al de un cristal fotónico sobre una onda electromagnética [16, 17], haciendo factible la construcción de guías de onda y diversos dispositivos similares a los utilizados en la óptica [4, 18]. Comprender y controlar las propiedades fonónicas de los materiales abre la posibilidad de establecer estrategias para el aislamiento térmico, reducción de ruido [1, 4, 5] y transformación del calor residual en electricidad [1, 19], así como la creación de dispositivos tales como diodos térmicos [20] y acústicos [21, 22] o transistores térmicos [23] y compuertas lógicas térmicas [24]. A su vez, la longitud de onda de estos fonones, en el rango de algunos nanómetros, hace a estas vibraciones aptas para la microscopía con resolución nanométrica o nanoscopía no destructiva [6, 25, 26].

Por otro lado, el acoplamiento de los estados vibracionales con los distintos estados electrónicos y, a través de estos, con la luz en el rango visible e infrarrojo, presenta un gran atractivo, encontrándose la motivación no solo desde el punto de vista de la investigación básica, sino también desde las posibles aplicaciones tecnológicas en dispositivos optomecánicos [17]. A través del control coherente de las vibraciones, se busca modular propiedades electrónicas u ópticas a las frecuencias de los modos acústicos, en torno al \sim THz, para controlar luz y carga en la nanoescala y procesar información [6, 27, 28].

Las heteroestructuras semiconductoras han proporcionado la posibilidad de confinar, en un mismo espacio fotones, fonones y electrones, incrementando la interacción entre estas partículas y convirtiéndose en un sistema propicio para el estudio del acoplamiento mediado por electrones de la luz con el sonido [5, 28–30]. Más recientemente, los materiales bidimensionales o cuasi-bidimensionales, más precisamente, dicalcogenuros de metales de transición semiconductores, se presentan como estructuras prometedoras donde estudiar estas interacciones debido al fuerte acoplamiento entre estas partículas

(excitones, fotones y fonones) como resultado de su reducida dimensionalidad [31, 32].

En esta tesis, nos dedicaremos a estudiar la dinámica de los modos vibracionales y su interacción con la luz en torno a transiciones electrónicas en estas dos clases de sistemas simples, heteroestructuras semiconductoras y semiconductores bidimensionales. Ambas estructuras corresponden a la vez a “bloques básicos” con los que se componen diferentes tipos de dispositivos tecnológicos nanoestructurados [7, 10, 33]. Por un lado, estudiaremos las superredes semiconductoras, estructuras fabricadas por medio de la técnica denominada “crecimiento epitaxial por depósito de haces moleculares” (MBE, por su sigla en inglés). Esta técnica permite la construcción de heteroestructuras semiconductoras de muy alta calidad con un control al nivel de la monocapa atómica. Utilizando este método de crecimiento, es posible diseñar estructuras compuestas para modificar y manipular las propiedades de estos materiales siguiendo objetivos particulares y abriendo el campo a potenciales aplicaciones tecnológicas de estos sistemas en áreas como la fotónica, fonónica, optoelectrónica y la nanotecnología en general [7, 17, 34]. La heteroestructura más sencilla es la superred (SL, del inglés *superlattice*), compuesta por un conjunto periódico y alternado de capas de, al menos, dos materiales distintos y que conforman un sistema simple e interesante para estudiar. Este sistema es tomado a lo largo de este trabajo como modelo de heteroestructura, ya que comparte las principales características vibracionales con los diferentes dispositivos heteroestructurados construidos por medio de la técnica de MBE.

Ejemplos de esta clase de dispositivos multicapa son los reflectores distribuidos de Bragg (DBR) para la luz [35] y para el sonido [36, 37], así como diversos dispositivos electrónicos como diodos y LEDs, emisores de fotones únicos [38, 39] y láseres planares (VCSEL) [40–42]. Un ejemplo actual son los láseres de cascada cuántica (QCLs) [33, 43]. Estos dispositivos contienen tanto la fabricación de un elemento activo, a través del depósito epitaxial de capas de distintos materiales, como la repetición periódica de este elemento activo, formando así una superred [33].

El segundo sistema corresponde a los denominados semiconductores multicapa. Desde el aislamiento exitoso y descubrimiento del grafeno, formado por una monocapa de átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal bidimensional [44], estos materiales han despertado un gran interés en la comunidad científica permitiendo el estudio de materiales semiconductores y excitones en el límite estrictamente 2D [31, 32]. Los semiconductores multicapa son materiales formados por dicalcogenuros de metales de transición que, por simplicidad, abreviaremos como TMDCs, del inglés *Transition Metal Dichalcogenides*. A diferencia del grafeno, estos materiales poseen gaps semiconductores del orden de 1-2 eV, por lo que son interesantes como materiales fotoactivos en el rango infrarrojo cercano (NIR) y visible (VIS). Este gap, estrictamente directo solo para la monocapa molecular de estos materiales, posee fuertes efectos excitónicos y, por ende, un fuerte acoplamiento de la luz con la materia [45–49]. La posibilidad

de tomar capas aisladas de diferentes TMCDs semiconductores y construir heteroestructuras unidas por fuerzas de van der Waals mostró la posibilidad de combinar las propiedades de estos materiales para construir, por ejemplo, transistores de efecto de campo (FETs, por su sigla en inglés), fotodetectores y fotoemisores ultrarrápidos de unas pocas capas atómicas [48–51]. Finalmente, las bandas electrónicas de estos materiales poseen un fuerte desdoblamiento por espín, lo que sugiere la posibilidad de construir dispositivos “valletrónicos” (*valleytronic*) donde los portadores de carga ya no son solo dos (electrón-hueco) sino cuatro que conducen en los diferentes “valles” desdoblados de las bandas electrónicas del material [31, 32, 52].

Las vibraciones de la red toman una participación esencial en la determinación de diversas propiedades físicas, como el transporte térmico [1, 5, 15, 53, 54] y la movilidad de los portadores [1, 5, 55, 56]. Las limitaciones en el desempeño de esta clase de estructuras en diferentes dispositivos tecnológicos se atribuyen, principalmente, a procesos de interacción entre los fonones y los portadores que provocan en estos últimos la pérdida de la coherencia necesaria para su correcto funcionamiento [43, 57–60]. Es por esta razón que los fonones han sido intensamente estudiados tanto en TMDCs [61–65] como en el caso de las heteroestructuras semiconductoras [43, 57, 66].

A lo largo de esta tesis, los sistemas fueron estudiados inicialmente por medio de experimentos de espectroscopía Raman. Esta técnica ha mostrado su eficacia para el estudio tanto de estructuras multicapa semiconductoras [17, 34, 67, 68] como de TMDCs, donde mostró su capacidad para determinar el número de capas moleculares en muestras de pocas capas [69] y la descripción de sus modos Raman activos [63, 64]. La utilización de esta técnica en resonancia con distintas transiciones electrónicas en superredes [70, 71] y TMCDs [72–75] permitió la caracterización del acoplamiento entre electrones y fonones.

Para el caso de las superredes, los experimentos de espectroscopía Raman se realizan usualmente en geometría de retrodispersión normal a los planos de crecimiento. El aporte de este trabajo consiste en utilizar un esquema de acoplamiento de la luz donde el haz incidente y/o el colectado poseen una dirección paralela a las capas de la muestra. El principal interés de estos esquemas propuestos es que permiten el acceso a reglas de selección diferentes para los fonones en la superred, con lo que se logra generar y estudiar modos distintos a los usuales. La dificultad de estos experimentos reside en la implementación de estrategias que permitan mantener la luz dentro del pequeño espesor de la superred. Para lograr esto, se utilizó un esquema de guía de onda óptica en torno a las superredes, permitiendo a su vez aumentar la sección eficaz Raman por el confinamiento de la luz por reflexión total interna en el volumen de las mismas. Esta configuración experimental fue utilizada anteriormente para acceder a la rama óptica de fonones en superredes [68] pero no existen hasta la fecha estudios detallados

relativos a las ramas acústicas, cuyas frecuencias son del orden de los terahertz. Por otro lado, los materiales semiconductores que componen las superredes estudiadas (AlAs y GaAs) poseen naturalmente la particularidad de tener la misma impedancia óptica que acústica [76], de modo que la misma estructura de guía de onda óptica es capaz de funcionar a la vez como guía de onda acústica. Por esta razón, esta clase de sistemas tiene el atractivo de permitir el confinamiento o guiado de ambos campos a la vez, situación que posibilita maximizar el acoplamiento entre ellos. En el caso de los TMDCs, nuestro estudio se centró en uno en particular, el diseleniuro de molibdeno (MoSe_2), para el cual cálculos *ab initio* han mostrado que posee particularidades en su dispersión de fonones que lo distinguen de otros TMDCs [77], y para el cual no se encontró en la literatura una caracterización completa de sus modos vibracionales.

Para completar el estudio, se realizaron experimentos de acústica ultrarrápida, por medio del método de “bombeo sondeo” o *pump-probe* por su nombre en inglés. El esquema utilizado de “reflectometría” consiste en medir la reflectividad de la muestra resuelta en tiempo luego de la excitación impulsiva del sistema con un pulso láser ultracorto. En heteroestructuras semiconductoras, esta técnica se ha mostrado de gran utilidad para realizar el estudio y caracterización en el espacio temporal [57, 78–82], siendo el principal aporte de esta tesis la realización de experimentos en condiciones de resonancia con los estados electrónicos confinados. De este modo, fue posible estudiar la generación resonante de fonones y, a través del modelado del experimento, caracterizar estos estados así como estimar la dinámica de los portadores excitados.

El tiempo de vida media de los fonones es una característica sobre la que existe relativamente poca comprensión y desarrollo debido, probablemente, a las dificultades experimentales para medirlo y la complejidad de su modelado [83–85]. A la vez, para el caso de los TMDCs existen en la literatura pocas publicaciones relativas a experimentos que analicen sus diferentes aspectos vibracionales directamente en el dominio temporal [86–88]. En este caso, la principal contribución de esta tesis consiste en el estudio detallado, por medio de la técnica de bombeo sondeo, de la vida media de los modos vibracionales de respiración de estos sistemas. Esta clase de modos corresponde a vibraciones entre las capas, donde cada capa molecular permanece inalterada y varía solo su posición relativa a las otras capas moleculares. Finalmente, esta clase de estructuras de pocas capas atómicas se encuentran normalmente depositadas en sustratos que, además de brindar soporte mecánico, permiten la disipación térmica de estos sistemas. Es por esta razón que el estudio de la adhesión de estos sistemas a los sustratos y cómo esta interfase influye en la dinámica vibracional es de gran interés para las posibles aplicaciones tecnológicas. Por medio de un modelo fenomenológico se logró obtener un conjunto de parámetros que caracteriza la interfase, independientemente del número de capas moleculares del sistema implicado.

Debido a las diferencias entre los dos tipos de nanoestructuras estudiados, y a que las técnicas experimentales utilizadas son transversales al estudio de ambos sistemas, el trabajo se organiza en tres capítulos que se describen a continuación:

En el **capítulo 1**, *Marco teórico y técnicas experimentales*, presentamos las características generales de las superredes y de los TMDCs, para luego centrarnos en las distintas técnicas utilizadas en su estudio y los fenómenos en los cuales estas técnicas se basan. Se discute el fenómeno de *fotoluminiscencia* y su aplicación a la caracterización de los estados electrónicos de las muestras. El proceso de *dispersión Raman*, considerando primero una descripción macroscópica para los modos vibracionales, y luego una visión microscópica o cuántica para explicar el proceso Raman resonante. Finalmente, nos dedicamos a explicar en profundidad la *espectroscopía ultrarrápida* por medio de la técnica de bombeo sondeo y como esta técnica permite obtener información de los modos vibracionales en el espacio temporal. Este capítulo busca explicar los conceptos físicos fundamentales en los cuales se basan las distintas técnicas y que servirán en los capítulos posteriores para el estudio de los diferentes sistemas. Los detalles particulares relativos a la implementación de estas técnicas en cada uno de los sistemas, así como las diferencias en los resultados obtenidos, se presentan en los capítulos respectivos.

En el **capítulo 2**, *Superredes semiconductoras*, este capítulo se dedica por completo a explicar los experimentos realizados y los resultados obtenidos más importantes en el estudio de la dinámica vibracional de superredes. Discutiremos los experimentos de fotoluminiscencia, los modos vibracionales de las muestras y los experimentos de espectroscopía Raman en geometría de retrodispersión normal a los planos de crecimiento. En un segundo paso, nos dedicamos al principal aporte del trabajo en este área, los experimentos de espectroscopía Raman y espectroscopía Raman en geometrías no convencionales. Finalmente, presentamos los experimentos de bombeo sondeo y de bombeo sondeo en resonancia con las diferentes transiciones electrónicas y cómo es posible, por medio del modelado del experimento, obtener información relativa a estos estados electrónicos y a la dinámica de los modos vibracionales.

En el **capítulo 3**, *Semiconductores multicapa*, nos dedicamos a estudiar los modos vibracionales de un material TMDC particular desde el sólido tridimensional hasta el límite bidimensional. Se presentan los experimentos de fotoluminiscencia en función del número de capas del material para obtener información relativa al cambio en la estructura electrónica del sistema. Utilizando espectroscopía Raman, se caracterizan los modos vibracionales del material y se presenta el estudio de la interacción entre los electrones y los fonones por medio de espectroscopía Raman resonante. Las transiciones electrónicas estudiadas poseen energías entre el infrarrojo cercano y el violeta. Finalmente, se estudia la dinámica temporal de fonones por medio de la técnica de bombeo sondeo, donde se describen los cálculos y modelos realizados para interpretar los resultados obtenidos.

Finalmente, el **capítulo 4**, *Conclusiones*, resume los resultados más relevantes obtenidos a lo largo de la tesis y se discuten las perspectivas a futuro.

Capítulo 1

Marco teórico y técnicas experimentales

El objetivo de este capítulo introductorio es el de proveer el marco conceptual, tanto teórico como experimental, necesario para la comprensión de los aportes desarrollados y realizados a lo largo de esta tesis. Inicialmente, se presentan de manera general las propiedades de los sistemas y heteroestructuras estudiadas, así como el interés tecnológico que éstos poseen. La segunda parte del capítulo desarrolla en detalle las principales herramientas espectroscópicas utilizadas, así como los principios físicos en los cuales se basan estas técnicas.

1.1. Generalidades sobre los sistemas estudiados

En esta tesis se estudian dos tipos de sistemas semiconductores, ambos con una dimensionalidad reducida que influye fuertemente en sus propiedades físicas. Por un lado, las superredes, heteroestructuras artificiales que son la base de diversos dispositivos fotónicos y fonónicos y, por otro, los semiconductores multicapa, materiales con la propiedad de poder exfoliarse en capas moleculares bidimensionales. En las secciones siguientes se describen las propiedades más prominentes de ambos sistemas para abordar en los capítulos posteriores el estudio de sus propiedades vibracionales.

1.1.1. Superredes semiconducotras

Una superred (SL) es una estructura formada por una sucesión periódica y alternada de capas de, al menos, dos materiales distintos. En este trabajo se utilizaron superredes semiconductoras de arseniuro de galio (GaAs) y arseniuro de aluminio (AlAs), fabricadas por medio de la técnica de “crecimiento epitaxial por depósito de haces moleculares” (*Molecular beam epitaxy*, MBE) en la dirección cristalográfica [001]. Ambos semiconductores, de la familia III-V, poseen una estructura del tipo zinc-blenda con

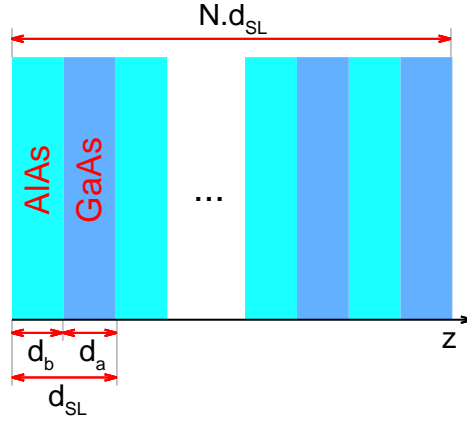


Figura 1.1: esquema de una superred formada por N períodos de espesor d_{SL} crecidos a lo largo de la dirección z . Cada período se encuentra compuesto por capas de GaAs y AlAs de espesor d_a y d_b , respectivamente.

parámetros de red muy similares ($a_{GaAs} = 5,6533 \text{ \AA}$ para GaAs y $a_{AlAs} = 5,6611 \text{ \AA}$ para AlAs [89]). Esta diferencia de tan solo 0,1 % permite que estos materiales pueden ser crecidos epitaxialmente mediante MBE, uno sobre el otro, manteniendo reducidas las tensiones estructurales. De este modo, prácticamente no se generan defectos en la red, siendo estas estructuras artificiales, en esencia, monocristalinas.

La figura 1.2 presenta el esquema de una superred crecida a lo largo de una dirección denominada “dirección de apilamiento” o “dirección de crecimiento”, que definiremos como z . El espesor de cada una de las capas de GaAs/AlAs, d_a y d_b respectivamente, conforman el período o supercelda unidad d_{SL} que se repite a lo largo de la estructura N veces. Por simplicidad en la notación, nombraremos con $a(b)$ a los parámetros correspondientes al GaAs(AlAs).

Cada uno de estos materiales presenta, como material “masivo” (*bulk*), características vibracionales y electrónicas propias. Si construimos una superred, donde ambos materiales poseen la misma estructura y orientación cristalina, encontraremos que, además de las propiedades de cada material, surgen en estos sistemas nuevas propiedades debidas al crecimiento epitaxial y la nueva superestructura generada [7, 17, 34, 90, 91]. De este modo, se pueden diseñar las superredes para ser utilizadas en diferentes tipos de aplicaciones. En fotónica es posible construir una superred cuyo parámetro d_{SL} coincide con la semilongitud de la onda electromagnética utilizada ($d_{SL} \sim 200 \text{ nm}$ para el rango visible). En estos dispositivos, el haz que incide perpendicularmente a las capas es parcialmente reflejado en cada interfase. La interferencia constructiva de estas reflexiones permite que el sistema se comporte entonces como un espejo, llamado reflector distribuido de Bragg (*distributed Bragg reflector*, DBR) [35, 92–94] donde, si bien el coeficiente de reflectividad de cada capa está dado por el contraste de índice de refracción entre los materiales, la reflectividad total depende del número total de capas. Estos sistemas simples permiten, también, el diseño de microcavidades donde

confinar y amplificar el campo electromagnético a frecuencias ópticas y han dado lugar a diferentes dispositivos [95].

De manera análoga, en el área de la fonónica, es posible construir superredes que funcionen como espejos de Bragg para vibraciones acústicas [30, 36, 37]. En este caso, dado que la longitud de onda del sonido es en general menor a la de la luz en el material, el período d_{SL} debe ser también menor (d_{SL} entre 2 y 20 nm, correspondiente a frecuencias acústicas entre 0,15 y 1,5 THz). La reflectividad acústica de estos dispositivos se encuentra entonces caracterizada por el contraste en la “impedancia acústica”, Z , entre estos materiales¹ y la propia vida media de los fonones que, de por sí, suele ser menor a la de un fotón en un material sin absorción. De manera análoga al caso óptico, es posible diseñar cavidades acústicas e incluso sistemas capaces de confinar en un mismo espacio ondas acústicas de varios GHz y campos electromagnéticos en el rango del infrarrojo cercano [76, 95]. De este modo, es posible incrementar y manipular la interacción entre ambos campos, convirtiéndose en sistemas prometedores para aplicaciones en el área de la optomecánica [96, 97].

Las propiedades electrónicas de estos materiales semiconductores también pueden ser alteradas por medio del correcto diseño de las heteroestructuras. Es posible construir pozos y barreras de potencial con el fin de confinar y manipular electrones y huecos en sistemas de dimensionalidad reducida, tanto para su estudio [98, 99] como para diversas aplicaciones tecnológicas. La ingeniería de esta clase de sistemas ha posibilitado la fabricación de una gran variedad de dispositivos como, por ejemplo, diodos y diodos emisores de luz, emisores de fotones únicos [38, 39] y de emisión estimulada así como en láseres planares eficientes (VCSEL) [40–42] y, más recientemente, láseres de cascada cuántica (QCLs). Estos últimos son dispositivos emisores de luz coherente en un amplio rango de longitudes de onda y basan su funcionamiento en la utilización de transiciones inter-subbanda entre estados electrónicos confinados de un conjunto complejo de pozos cuánticos [33, 43, 57].

1.1.2. Semiconductores multicapa

Los dicalcogenuros de metales de transición son materiales cuya fórmula química MX_2 esta compuesta por un metal de transición M y dos átomos X del grupo de los calcógenos (grupo VI A). Por simplicidad, abreviaremos el nombre de este tipo de materiales como TMDCs por su sigla en inglés (*Transition Metal Dichalcogenides*). Los TMDCs poseen una estructura en la cual los átomos M y X se encuentran fuertemente unidos por medio de enlaces covalentes, formando capas bidimensionales (2D). En cada

¹La impedancia acústica Z entre dos materiales se define como el cociente entre el producto de la densidad y la velocidad acústica en cada material.

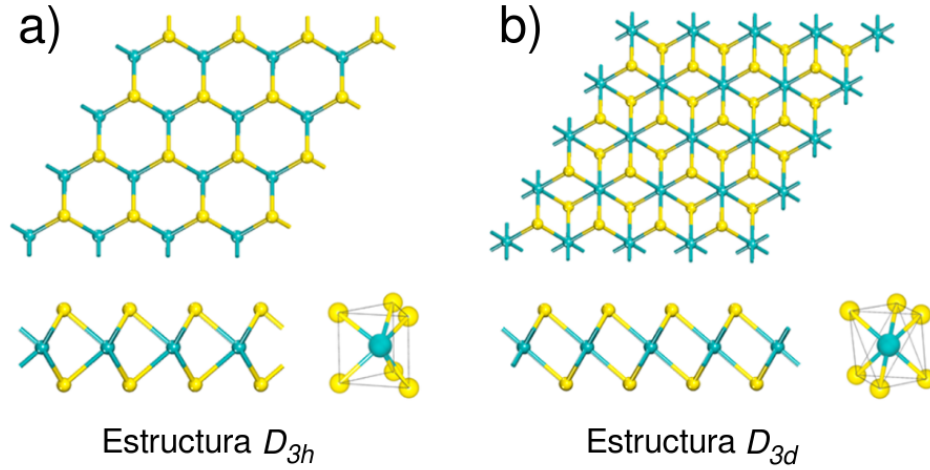


Figura 1.2: disposición atómica correspondiente al grupo puntual a) D_{3h} y b) D_{3d} . Figura extraída y adaptada de la referencia [102].

una de estas capas dos planos de átomos X se encuentran separados por un plano de átomos M en una configuración $X-M-X$, una monocapa de este material es entonces una monocapa molecular compuesta por tres capas atómicas, como se muestra en la figura 1.2. El sólido tridimensional está formado por el apilamiento de las distintas capas moleculares que interactúan entre sí, manteniéndose unidas por medio de fuerzas del tipo van der Waals (figura 1.3) [100, 101]. Por otro lado, si bien en la actualidad es posible obtener sistemas de monocapas y pocas capas moleculares de estos materiales por métodos de deposición físicoquímica, la forma más difundida es por medio de la exfoliación mecánica partiendo del sólido tridimensional ultrapuro [10, 45]. Esta técnica es la que permite obtener eficientemente sistemas de mayores dimensiones y con menor cantidad de defectos en la red.

Dentro de cada capa molecular, existen dos estructuras posibles, la prismática trigonal, cuyo grupo de simetría puntual es D_{3h} y se encuentra representada en el panel a) de la figura 1.2, y la octaédrica, normalmente metaestable con simetría puntual D_{3d} y representada en el panel b) de la misma figura [103]. Las distintas posibilidades en el apilamiento de las capas moleculares da lugar a diferentes politipos. Para la simetría puntual D_{3d} solo se encuentra naturalmente el apilamiento trigonal, mientras que para la simetría puntual D_{3h} es posible observar el apilamiento hexagonal (politipo $2H$) (figura 1.3) y el romboédrico (politipo $3R$).

En los últimos años, los TMDCs han despertado un gran interés de la comunidad ya que, junto con el grafeno, facilitan el estudio de diversas propiedades físicas en el límite bidimensional, como la movilidad electrónica [55, 56] y la conducción del calor en el plano [15, 53, 54]. A diferencia del grafeno, algunos miembros de la familia de los TMDCs, donde M es tungsteno (W) o molibdeno (Mo) y X es azufre (S), selenio (Se) o telurio (Te), son semiconductores con un gap del orden de 1 a 2 eV. Por esta

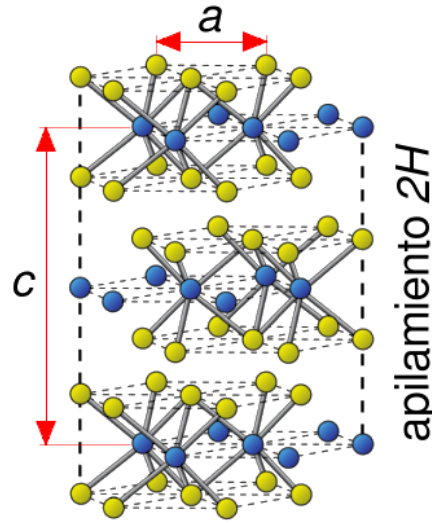


Figura 1.3: estructura cristalina del politipo $2H$. En la figura se encuentran marcados los parámetros de red a y c . Disposición atómica correspondiente al grupo puntual a) D_{3h} y b) D_{3d} . Figuras extraída y adaptada de la referencia [104].

razón, es posible la construcción de dispositivos electrónicos de pocas capas atómicas y mecánicamente flexibles debido a su reducida dimensionalidad [10].

El fuerte acoplamiento espín-órbita que estos materiales presentan rompe la degeneración de espín de las bandas electrónicas, encontrándose desdoblado el gap semiconductor. Surge, de este modo, la posibilidad de utilizar estos materiales en dispositivos semiconductores con selectividad de espín, donde los portadores de carga ya no son solo dos (electrón-hueco) sino cuatro que conducen en los diferentes “valles” desdoblados de las bandas electrónicas del material [31, 32, 52]. Esta disciplina recibe el nombre de “valletrónica” o *valleytronic* en inglés. Por otro lado, el gap semiconductor indirecto de estos materiales posee una interesante transición a gap directo en el caso de las monocapas, con fuertes efectos excitónicos y un fuerte acoplamiento de la luz con la materia, incluso a temperatura ambiente, debido a su reducida dimensionalidad [45–47]. Por esta razón, las monocapas de estos semiconductores son interesantes como materiales fotoactivos en el rango infrarrojo cercano (NIR) y visible (VIS). Finalmente, es posible tomar capas aisladas de *diferentes* TMCDs semiconductores y construir heteroestructuras unidas por fuerzas del tipo de van der Waals, así como combinar los TMCDs con diferentes materiales para crear dispositivos multifuncionales de dimensión reducida. Ejemplo de esto son los transistores [48] y transistores de efecto de campo (FETs), fotodetectores [49] y fotoemisores ultrarápidos [50, 51] y rectenas [105].

A lo largo de este trabajo nos centraremos solamente en el estudio vibracional del MoSe_2 en su politipo $2H$ ($2H\text{-MoSe}_2$), analizándose muestras en las que se varía el número de capas moleculares desde el sólido macroscópico hasta el límite bidimensional de una *única* capa molecular.

1.2. Técnicas experimentales utilizadas

La propagación de la luz y su interacción con los materiales tiene como procesos más probables la reflexión, la transmisión y la absorción. Los dos primeros, fuertemente dependientes del índice de refracción del medio, son dominados por las relaciones de Fresnel [106, 107]. La mayor parte de la luz transmitida puede ser absorbida y reemitida a energías menores, tal es el caso de la fotoluminiscencia, o sufrir una serie de procesos cuya ocurrencia es menos probable. Los procesos de dispersión elástica son aquellos que conservan la energía de la luz incidente y suelen denominarse “dispersión de Rayleigh” [7]. Estos procesos de dispersión se deben principalmente a defectos en el cristal o en su superficie, vacancias e impurezas [7]. La dispersión inelástica de luz consiste en aquellos procesos capaces de provocar una excitación elemental del material y son conocidos con el nombre de “dispersión de Brillouin” o “dispersión Raman”. La dispersión Raman debida a fonones es la base de una de las técnicas fundamentales a través de la cual se desarrolla este trabajo.

Los distintos sistemas semiconductores nanoestructurados estudiados presentan propiedades vibracionales y electrónicas propias que influyen en el acoplamiento de estos sistemas con las ondas electromagnéticas (e.m.) en el rango NIR-VIS. Estudiando la energía y polarización de la luz dispersada en los distintos procesos posibles de interacción de la luz con estos materiales, es posible acceder a información relativa a los estados electrónicos y vibracionales presentes en el medio [7, 34]. En esta sección nos centraremos en la descripción de las distintas técnicas espectroscópicas que serán las principales herramientas utilizadas: la Fotoluminiscencia, la Espectroscopía Raman y la Espectroscopía Ultrarrápida, por medio de la técnica de “bombeo sondeo” o *pump-probe*.

El entendimiento de los procesos físicos correspondientes a las distintas técnicas espectroscópicas utilizadas, en particular para la espectroscopía Raman y la espectroscopía ultrarrápida, y los modelos teóricos necesarios para interpretar los resultados experimentales, exigen el conocimiento de los campos eléctricos, de desplazamiento acústico y la configuración de los estados electrónicos dentro de los distintos sistemas estudiados.

Para el caso de los campos electromagnéticos y de desplazamiento acústico, la resolución de este problema se encuentra en todos los casos de manera similar, ya que obedecen a ecuaciones de onda que cumplen, en las distintas interfases del sistema y en las interfases del sistema con el exterior, condiciones de contorno particulares. De este modo, un campo unidimensional de la forma $\Psi(z, t)$ que se propaga a velocidad v

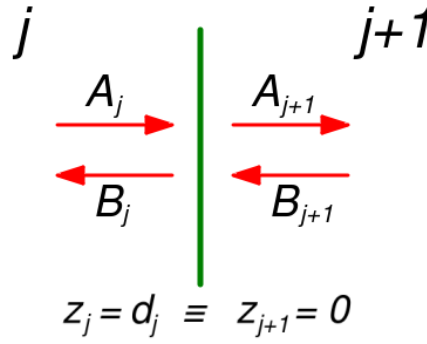


Figura 1.4: interfase entre el medio j y el $j + 1$. Las flechas representan a las ondas viajeras en las distintas direcciones acompañadas por sus respectivos coeficientes.

cumple una ecuación de onda de la forma [107–110]

$$\partial_z^2 \Psi - \frac{1}{v^2} \partial_t^2 \Psi = 0, \quad (1.1)$$

con condiciones de contorno entre materiales o el exterior

$$\begin{cases} \Psi_1(z_0) = \Psi_2(z_0) \\ \xi_1 \partial_z \Psi_1(z_0) = \xi_2 \partial_z \Psi_2(z_0), \end{cases} \quad (1.2)$$

donde z_0 es la posición de la interfase y ξ_j es alguna propiedad particular del material j , por ejemplo, en el caso acústico $\xi = v^2 \rho$, donde ρ es la densidad del material. En el caso de muestras compuestas por N capas de materiales con propiedades distintas, como es el caso de las superredes o de las muestras de MoSe_2 depositadas sobre substratos, el índice j identifica una de las capas del material con espesor d_j y z_j es definida en el interior de cada capa como $z_j \in [0, d_j]$. La propuesta de solución la expresamos en cada capa j como ondas planas de frecuencia angular ω propagándose en direcciones contraria de la forma [107–110]

$$\Psi_j(z_j, t) = (A_j e^{ik_j z_j} + B_j e^{-ik_j z_j}) e^{-i\omega t}, \quad (1.3)$$

con $k_j = \omega/v_j$ su vector de onda. La figura 1.4 muestra un esquema de la interfase entre el medio j y el $j + 1$ con los coeficientes que acompañan las ondas viajeras en cada capa. Aplicando la propuesta de solución (1.3) en la ecuación (1.2) se tiene

$$\begin{cases} A_j e^{ik_j d_j} + B_j e^{-ik_j d_j} = A_{j+1} + B_{j+1}, \\ k_j \xi_j (A_j e^{ik_j d_j} - B_j e^{-ik_j d_j}) = k_{j+1} \xi_{j+1} (A_{j+1} - B_{j+1}). \end{cases} \quad (1.4)$$

Este sistema de ecuaciones es lineal y puede expresarse de la forma matricial

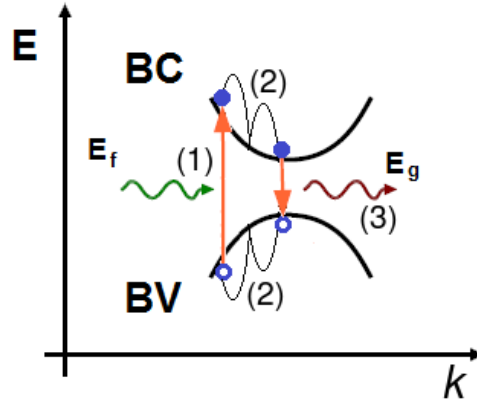


Figura 1.5: esquema del fenómeno de fotoluminiscencia para un semiconductor. (1) Un electrón de la banda de valencia es excitado por un fotón de energía E_f mayor a la energía del gap E_g . (2) El electrón y el hueco relajan hasta el fondo de la banda de conducción y el tope de la banda de valencia respectivamente. (3) El electrón se recombina con el hueco emitiendo un fotón de energía E_g .

$$\begin{pmatrix} A_{j+1} \\ B_{j+1} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (1 + Z_{j,j+1})e^{ik_j d_j} & (1 - Z_{j,j+1})e^{-ik_j d_j} \\ (1 - Z_{j,j+1})e^{ik_j d_j} & (1 + Z_{j,j+1})e^{-ik_j d_j} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_j \\ B_j \end{pmatrix}, \quad (1.5)$$

donde la matriz de segundo orden en esta ecuación es denominada “matriz de transferencia” entre la capa j y la $j + 1$ y

$$Z_{j,j+1} = \frac{k_j \xi_j}{k_{j+1} \xi_{j+1}} \quad (1.6)$$

es el cociente de las impedancias de cada uno de los materiales para la onda Ψ .

De este modo, por medio del cálculo de la matriz de transferencia en cada interfase del sistema, es posible obtener el campo eléctrico o el campo de desplazamiento acústico en la totalidad de la estructura. La amplitud del campo dependerá entonces de un único coeficiente que, en el caso de una onda electromagnética, se encuentra relacionado con la intensidad del haz que se hace incidir sobre la estructura.

1.2.1. Fotoluminiscencia

En un material semiconductor las bandas de valencia y conducción definen las principales propiedades ópticas del material en el rango visible e infrarrojo cercano. Si el material es un semiconductor intrínseco, es decir, no se encuentra dopado, existe entre estas bandas un gap de energías donde no hay estados electrónicos accesibles [7]. Si en el espacio recíproco el fondo de la banda de conducción se encuentra sobre el tope de la banda de valencia, se dice que el material posee “gap directo” y, como se verá, el proceso de fotoluminiscencia se encuentra favorecido. En el caso contrario, se dice que el gap del semiconductor es indirecto. Dado que a temperatura cero la banda de

valencia se encuentra totalmente llena y la banda de conducción se encuentra vacía, las posibles transiciones electrónicas necesitan para ocurrir al menos la energía del gap semiconductor. Para el caso de semiconductores de gap directo, si se promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, el decaimiento radiativo de este desde la banda de conducción hacia la banda de valencia da origen al fenómeno de “luminiscencia”. En el caso en que el material se excite de forma óptica, el fenómeno se denomina “fotoluminiscencia” [7]. Este proceso se encuentra esquematizado en la figura 1.5 y consta de los siguientes pasos:

1. Absorción de un fotón que se propaga en el material con energía $\hbar\omega$ mayor a la del gap semiconductor (E_{gap}). Esta absorción genera la promoción de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. El efecto colectivo debido a falta de un electrón en la banda de valencia puede ser interpretado como la presencia de una cuasi-partícula denominada “hueco”, que tiene en forma efectiva una carga positiva y una masa negativa. Bajo esta descripción, este proceso genera un par electrón-hueco ($e-h$). Dado que el momento transferido por un fotón es muy pequeño en relación a las masas electrónicas implicadas, la transición en el espacio recíproco es aproximadamente vertical [7]. Si la energía del fotón es menor a la del gap semiconductor del material, el proceso a primer orden no ocurre (es prohibido) y el material es transparente a esta longitud de onda.
2. Relajación por medio de procesos no radiativos. El electrón y el hueco relajan independientemente hacia los estados de menor energía de la banda de conducción y la banda de valencia, respectivamente. Este proceso ocurre en tiempos característicos del orden de los picosegundos.
3. Emisión de un fotón como resultado de la recombinación radiativa del par electrón-hueco. Este proceso solo ocurre en el caso en que el gap del semiconductor sea directo, ya que de manera análoga al proceso de absorción, la emisión de un fotón es un proceso vertical en el espacio recíproco. Los tiempos característicos de este proceso son del orden de algunos nanosegundos y el fotón emitido, en principio, no guarda ninguna correlación con el fotón incidente. Por esta razón, la energía, polarización y dirección en la que es emitido solo está definida por la estructura electrónica de las bandas y se modifica en parte por condiciones como la temperatura y la densidad de portadores excitados.

Tanto la absorción como la emisión ocurren desde estados con un mismo vector de onda y conectados por la energía de un fotón. La densidad de estados conjunta (*joint density of states*) es una función que combina la densidad de estados de las bandas de conducción y de valencia y describe los estados accesibles a estos procesos de emisión y absorción [111]. Para el caso de un semiconductor tridimensional con gap directo, en

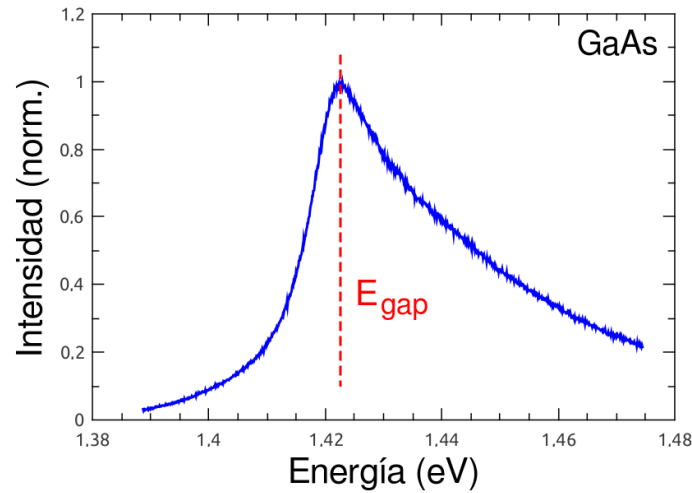


Figura 1.6: espectro de fotoluminiscencia del GaAs a temperatura ambiente. Sobre la figura se indica la posición del gap semiconductor de este material.

las cercanías del gap, esta es $\delta \propto \sqrt{\hbar\omega - E_{gap}}$ para energías $\hbar\omega$ mayores a E_{gap} y cero para energías menores, ya que no habría estados accesibles.

Cuando la interacción entre el electrón y el hueco no es despreciable, estas partículas tienen un comportamiento acoplado y la fuerza coulombiana atractiva efectiva entre ellos forma una nueva pseudo-partícula denominada “excitón” [7, 112]. Este sistema es similar al que forman el electrón y el núcleo en los átomos hidrogenoides, por lo que sus estados ligados también son funciones de onda hidrogenoides.

Si consideramos ahora la recombinación del par $e-h$, obtenemos que la energía del fotón emitido será menor a la del gap semiconductor, siendo ésta reducida en una cantidad igual a la energía de ligadura del estado excitónico. Sin embargo, los efectos de la permitividad dieléctrica del material y las masas efectivas del electrón y el hueco, hacen que la energía de ligadura sea muy pequeña (~ 1 meV). Por otra parte, debido al hecho de que los estados electrónicos en un sólido son estados deslocalizados, los efectos de temperatura y la dispersión de estos estados electrónicos por defectos en la red rompen fácilmente la interacción entre el electrón y el hueco. Por esta razón, en la mayoría de los semiconductores masivos a temperatura ambiente, el electrón y el hueco pueden ser considerados como partículas independientes, aunque debe tenerse en cuenta que los procesos de absorción y de emisión ocurren mediados por estados excitónicos [7, 112]. El efecto excitónico no puede ser ignorado cuando existe una reducción de la dimensionalidad del sistema como, por ejemplo, en superredes y puntos cuánticos [7, 112–114] o en semiconductores multicapa [46, 115–117].

Los experimentos de fotoluminiscencia consisten en excitar ópticamente una muestra semiconductor con energías de fotón mayor a la energía del gap semiconductor y analizar espectralmente la luz dispersada. Se obtiene de este modo información directa relativa a los estados electrónicos lindantes al gap semiconductor, ya que es

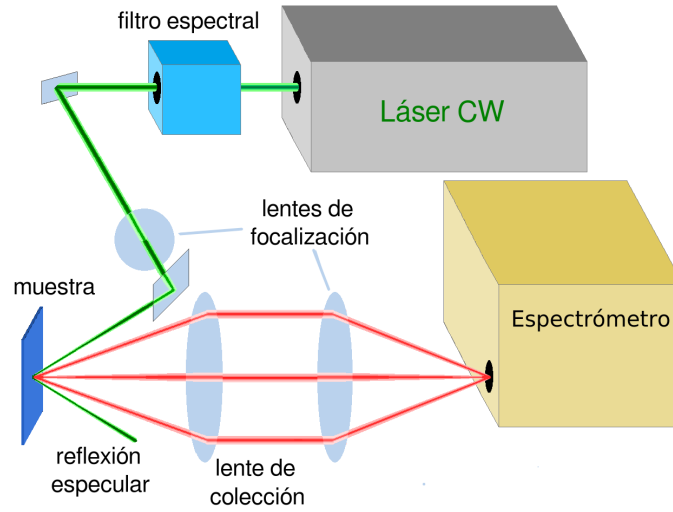


Figura 1.7: esquema del dispositivo experimental utilizado en los experimentos de fotoluminiscencia y espectroscopía Raman de las muestras.

desde estos estados desde donde ocurre la recombinación entre el electrón y el hueco. A modo de ejemplo, la figura 1.6 presenta el espectro de fotoluminiscencia a temperatura ambiente del GaAs. El pico de emisión se encuentra definido por el balance entre la densidad de estados conjunta y la distribución térmica de los electrones y los huecos en las bandas de conducción y valencia, respectivamente. En el caso de un semiconductor tridimensional, este pico ocurre a una energía $E = E_{gap} + k_b T/2$, donde k_b es la constante de Boltzmann y T la temperatura. A temperatura ambiente, $k_b T/2 \sim 13$ meV y el pico de emisión se encuentra aproximadamente a la energía del gap semiconductor $\sim 1,42$ eV (~ 872 nm). La intensidad de luminiscencia observada a energías menores se encuentra asociada a estados ligados provenientes de defectos, impurezas y el desorden del sistema, y suele ser llamada “cola de Urbach” (*Urbach tail*) [7]. Para las energías mayores a la energía del gap semiconductor, el decrecimiento de la señal de fotoluminiscencia se encuentra relacionado con la distribución térmica de los electrones y los huecos y la densidad de estados conjunta [111].

La figura 1.7 presenta un esquema del dispositivo experimental utilizado para realizar los experimentos de fotoluminiscencia. Como fuente de excitación se utilizó principalmente un láser continuo (*continuous wave*, CW) de gas ionizado de argón-kriptón (*Ar-Kr*), el cual posee 17 líneas de emisión en el espectro visible y permite seleccionar la longitud de onda a la cual se desea trabajar modificando la geometría de su cavidad resonante. Estas líneas de emisión abarcan energías desde los 1,83 eV (676 nm) hasta 2,73 eV (454 nm) y permiten excitar portadores en cualquiera de las muestras utilizadas por encima de su gap semiconductor. Los experimentos de fotoluminiscencia se llevan a cabo generalmente en geometría de *backscattering* o “retrodispersión”, donde la luz emitida por la muestra es colectada en la misma dirección de incidencia.

Para aquellas mediciones realizadas a bajas temperaturas, se dispusieron las muestras dentro de un crióstato óptico, en cuya cámara se puede hacer vacío por medio de una bomba turbomolecular. En los experimentos de fotoluminiscencia realizados a bajas temperaturas, se trabajó en equilibrio térmico con el nitrógeno líquido ($T_{LN} \simeq 80$ K) sin control de temperatura. El correcto enfriamiento de las muestras se logra pegando éstas sobre portamuestras de cobre con “pintura de plata”, a fin de mejorar la conductividad térmica.

Para eliminar las líneas de plasma presentes en la emisión del láser de *Ar-Kr*, se utiliza un filtro espectral sintonizable a la energía a la cual se desea trabajar y se regula la intensidad del haz utilizando filtros neutros. Por medio de una lente acromática convergente de focalización y un espejo, se hace incidir el haz sobre las muestras en dirección casi normal. Como resultado, el tamaño de la zona iluminada sobre la superficie de la muestra tiene normalmente un diámetro de aproximadamente $\sim 30 \mu\text{m}$. El relativamente alto contraste entre los índices de refracción de la muestra y el aire o el vacío, según sea el caso, permite que el haz se propague por las muestras en una dirección muy cercana a la dirección normal, permitiendo la configuración geométrica de retrodispersión. La luz emitida por las muestras es colectada por medio de la lente acromática de colección. Finalmente, se dispone otra lente acromática convergente con la cual se focaliza la luz colectada en la entrada del espectrómetro.

El análisis de la luz emitida por la muestra se realizó por medio de un espectrómetro triple *Jobin Yvon T64000*, el cual posee tres etapas o monocromadores en serie, en cada una de las cuales la luz es dispersada por redes de difracción holográficas de 1800 líneas/mm. La detección la realiza un sensor extendido tipo CCD (*charge-coupled device*) refrigerado por nitrógeno líquido para reducir el ruido térmico. En dicho detector, cada línea de píxeles perpendicular a aquella dirección en que las redes difractan la luz, corresponde a una energía diferente. De esta manera, se adquiere de forma simultánea un espectro completo en un rango determinado por el ancho del CCD de 1024 píxeles.

Existen dos modos de medición diferentes con los cuales se puede operar el espectrómetro, uno de baja resolución o “substractivo”, y uno de alta resolución o “aditivo”. La diferencia entre estos modos de medición consiste en la forma de acoplamiento de las distintas etapas. A lo largo de este trabajo solo se utilizó el modo substractivo, en el cual las dos primeras etapas funcionan como filtro espectral. La ventaja existente en este modo de medición consiste en que es posible aislar efectivamente la tercera etapa de las dos anteriores, reduciendo al máximo la luz residual proveniente del láser [118]. Esta luz, de llegar al CCD, daría como resultado un fondo de radiación que disminuiría la sensibilidad para señales bajas, a la vez que dificulta las mediciones para energías cercanas a la energía de fotón del láser. Este filtro espectral es particularmente importante en experimentos de espectroscopía Raman, en los cuales se analiza la intensidad

de luz dispersada la cual es mucho menor que la dispersión elástica (dispersión de Rayleigh) y se encuentra separada por unos pocos meV.

Finalmente, las redes de difracción utilizadas en el espectrómetro poseen una alta selectividad para una dada polarización en el rango infrarrojo cercano. Por esta razón, la polarización de la luz analizada es seleccionada por defecto. Para los experimentos de fotoluminiscencia, este efecto no posee mayor importancia, ya que la polarización del fotón emitido no guarda relación con la del fotón incidente en el material, pero sí debe ser tenido en cuenta en aquellos experimentos en los cuales la polarización de la luz dispersada posee importancia física.

1.2.2. Espectroscopía Raman

El proceso de dispersión Raman fue descubierto experimentalmente por C. V. Raman en 1928 [119] y posee una probabilidad de ocurrencia $\sim 10^6$ veces menor que la dispersión de Rayleigh, por esta razón su aplicación en espectroscopía solo se hizo posible tras la invención y difusión del láser como fuente intensa y monocromática de luz [7]. El proceso Raman consiste en la dispersión inelástica de luz debido a fluctuaciones dependientes del tiempo de las propiedades del material. Describiremos a lo largo de esta sección la dispersión Raman debida a los modos vibracionales.

Si una onda electromagnética cuyo campo eléctrico \vec{E}_{in} dado por

$$\vec{E}_{in}(\vec{r}, t) = E_{in} \hat{e}_{in} \cos(\vec{k}_{in} \cdot \vec{r} - \omega_{in} t), \quad (1.7)$$

de frecuencia angular ω_{in} , vector de onda \vec{k}_{in} , amplitud E_{in} y polarización \hat{e}_{in} atraviesa un medio lineal, donde $\vec{r} = (r_i, r_j, r_k)$ es la posición en el cristal, inducirá una polarización de la forma [7]

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \chi(\vec{k}_{in}, t) \vec{E}_{in}(\vec{r}, t), \quad (1.8)$$

donde la susceptibilidad χ_{ij} es un tensor simétrico de segundo orden.

La presencia de un modo vibracional acústico en el sólido, es caracterizada por el desplazamiento acústico \vec{u} , su vector de onda \vec{q} y su frecuencia angular ω_{ac} de la forma [7]

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{u}_0 \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_{ac} t). \quad (1.9)$$

Cuando la dirección de \vec{u} y de su vector de onda \vec{q} es la misma, se dice que el fonón tiene polarización longitudinal, mientras que si son perpendiculares se dice que la polarización es transversal [109]. Esta vibración induce una perturbación dependiente del tiempo que genera pequeñas variaciones periódicas de frecuencia ω_{ac} en la susceptibilidad y, por consiguiente, en la polarización del material. Expandiendo en series de

potencias la susceptibilidad χ , se obtiene a primer orden

$$\chi(\vec{r}, t) = \chi_0 + \delta\chi \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_{ac}t), \quad (1.10)$$

donde χ_0 es la susceptibilidad del material en ausencia de perturbaciones y

$$\delta\chi = p(\vec{r})\eta(\vec{r}) \quad (1.11)$$

es el tensor de susceptibilidad oscilatoria inducida por la deformación elástica $\eta_{ij} = \partial u_i / \partial r_j$. El tensor fotoelástico $p_{ijkl} = \partial \chi_{ij} / \partial \eta_{kl}$, de cuarto orden, describe el acoplamiento de la luz y las vibraciones en el material [120, 121]. Reemplazando esta expresión en (1.8) y reordenando, se obtiene para la polarización inducida

$$\begin{aligned} \vec{P}(r, t) = & E_{in}\chi_0\hat{e}_{in} \cos(\vec{k}_{in} \cdot \vec{r} - \omega_{in}t) \\ & + \frac{E_{in}}{2}\delta\chi\hat{e}_{in} \cos[(\vec{k}_{in} + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_{in} + \omega_{ac})t] \\ & + \frac{E_{in}}{2}\delta\chi\hat{e}_{in} \cos[(\vec{k}_{in} - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_{in} - \omega_{ac})t]. \end{aligned} \quad (1.12)$$

El primer término, cuya frecuencia se corresponde con la frecuencia de la onda electromagnética incidente ω_{in} representa la dispersión de Rayleigh. El segundo y tercer término poseen frecuencias y vectores de onda que difieren de ω_{in} y \vec{k}_{in} en $\pm\omega_{ac}$ y $\pm\vec{q}$, respectivamente, y son la contribución Raman a la luz dispersada de forma inelástica. Estas modulaciones darán como resultado ondas electromagnéticas dispersadas cuyas frecuencias difieren de la onda incidente en una cantidad $\pm\omega_{ac}$ según sea el caso en que la onda incidente absorba (anti-Stokes) o genere (Stokes) un fonón acústico de frecuencia ω_{ac} en el medio [7]. El panel a) de la figura 1.8 presenta un esquema del espectro de dispersión de un medio material donde se produce dispersión Raman. Como puede observarse, la línea central, de mayor intensidad e igual energía que la de la luz incidente, se corresponde con procesos elásticos (dispersión Rayleigh) y las bandas satélite de energía laterales, son debidas a la dispersión Raman, donde el haz de luz incidente adquiere o pierde energía al absorber o generar un fonón en el medio. Si llamamos ω_{sc} a la frecuencia dispersada por efecto Raman, se define como “corrimiento Raman” a la diferencia $\omega_{in} - \omega_{sc}$ y valdrá, entonces, $\hbar\omega_{ac}$ para el caso Stokes y $-\hbar\omega_{ac}$ en el anti-Stokes. Conocer el corrimiento Raman permite conocer directamente la energía del fonón generado o absorbido en el proceso de dispersión.

La variación del vector de onda definida en la expresión (1.12) depende de la configuración geométrica en la cual se realiza el experimento. Definiendo al vector de onda de la luz dispersada como \vec{k}_{sc} , vemos que se debe cumplir la conservación del vector de onda de forma tal que

$$\vec{q} = \vec{k}_{sc} - \vec{k}_{in}. \quad (1.13)$$

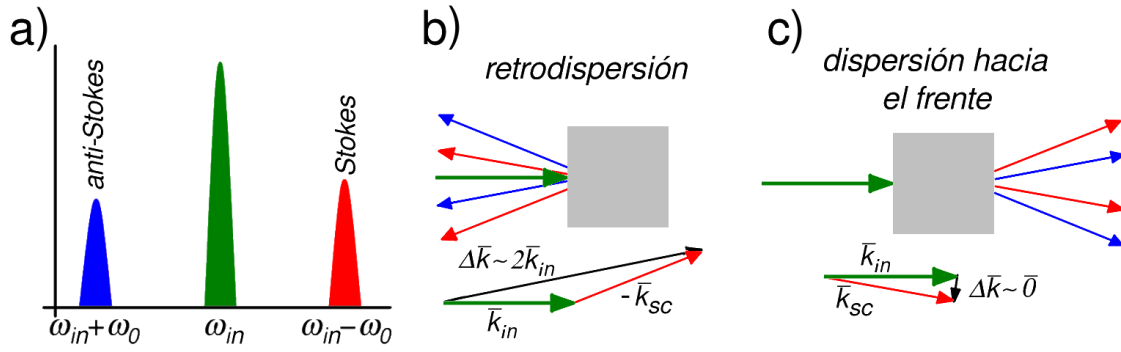


Figura 1.8: a) Esquema del espectro de dispersión Raman de un medio material. Se muestra la generación de bandas satélite respecto a la frecuencia ω_i del láser. La escala inferior aumenta en energía hacia la izquierda y el modo anti-Stokes respecto al modo Stokes debido a que es un proceso de absorción de un modo acústico excitado térmicamente. b) Esquema de dispersión Raman en retrodispersión y de la conservación del vector de onda correspondiente. c) Esquema de la dispersión hacia el frente y de la conservación del vector de onda correspondiente.

Existen dos configuraciones habituales en las cuales se realizan los experimentos de dispersión Raman, la de “retrodispersión” (*backscattering*) esquematizada en el panel b) de la figura 1.8 y la de “dispersión hacia el frente” (*forward-scattering*) en el panel c) de la misma figura. En el primer caso, la luz dispersada es colectada en el sentido opuesto al incidente, sobre el mismo lado de la muestra. Dado que para experimentos realizados en el infrarrojo cercano la energía de los modos acústicos es pequeña en relación a la energía del fotón del haz dispersado ($\hbar\omega_{in} \sim 1 \text{ eV}$ y $\omega_{ac} < 5 \text{ meV}$ para modos acústicos), tanto la variación de la energía del haz como la variación del módulo de su vector de onda son pequeños ($|\vec{k}_{in}| \sim |\vec{k}_{sc}| \sim |\vec{k}|$). Como se ve en el esquema de suma de vectores presentado en los paneles b) y c) de la figura 1.8, es claro que $\vec{q} = \vec{k}_{in} - \vec{k}_{sc} \approx 2\vec{k}$. El segundo caso, en cambio, consiste en colectar la luz en el mismo sentido que posee el haz incidente, del otro lado de la muestra, de modo que $\vec{q} = \vec{k}_{in} - \vec{k}_{sc} \approx \vec{0}$. Por esta razón es que en los experimentos de retrodispersión se accede al modo de mayor vector de onda posible en la dispersión Raman.

La intensidad de la radiación dispersada en una cierta dirección \hat{k}_{sc} y polarización \hat{e}_{sc} a una energía ω_{sc} es proporcional a $|\hat{e}_{sc} \cdot \vec{P}(\vec{r}, \omega)|^2$, donde $\vec{P}(\vec{r}, \omega)$ es la transformada de Fourier de $\vec{P}(\vec{r}, t)$ [últimos términos en la ecuación (1.12)]. La sección eficaz diferencial del proceso Raman, tanto para la absorción como para la generación de un fonón es [7]

$$d\sigma \propto |\hat{e}_{sc} \cdot \vec{P}(\vec{r}, \omega)|^2 \propto |\hat{e}_{sc} \cdot \mathcal{R}\hat{e}_{in}|^2 |u_0|^2 |E_{in}|^2 = |\hat{e}_{sc,i} \cdot \mathcal{R}_{ij}\hat{e}_{in,j}|^2 |u_0|^2 |E_{in}|^2, \quad (1.14)$$

donde los subíndices i, j refieren a las componentes de los versores y del tensor \mathcal{R}_{ij} , denominado “tensor Raman”. La contracción de \mathcal{R}_{ij} con los versores de la polarización del haz incidente y colectado define reglas de selección que indican cuáles son los modos vibracionales que interaccionan en el proceso.

Reemplazando en la ecuación (1.14) la expresión para $\eta(z)$ y considerando que toda

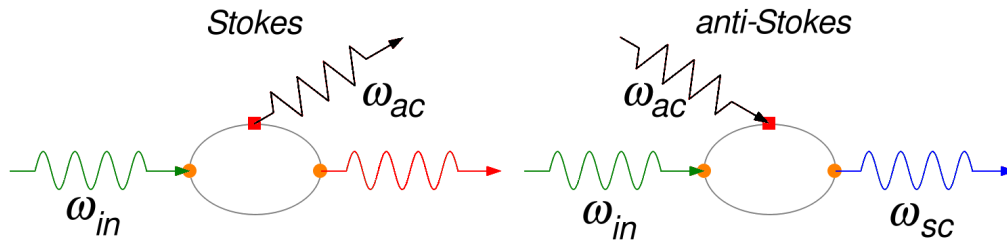


Figura 1.9: diagramas de Feynman del proceso Raman Stokes y anti-Stokes. Un fotón incidente de frecuencia ω_{in} genera o absorbe un fonón de frecuencia ω_0 y como resultado el fotón dispersado posee frecuencia $\omega_{in} \pm \omega_0$. Los vértices marcados con círculos corresponden con interacciones fotón-electrón y los marcados con cuadrados con las interacciones electrón-red o hueco-red.

las partes de la estructura contribuyen coherentemente, es necesario integrar a lo largo de todo el sistema para obtener $d\sigma$. La intensidad de la luz dispersada surgirá entonces de la interferencia de la luz emitida por todos los puntos de la muestra, obteniéndose [17, 34, 122, 123]

$$d\sigma \propto \left| \int E_{in}(z) E_{sc}^*(z) p(z) \frac{\partial u_0(z)}{\partial z} dz \right|^2, \quad (1.15)$$

donde E_{sc} es el modo del campo eléctrico dispersado.

Una parte importante de este trabajo consistió en determinar, para el caso de las superredes, la simetría de los tensores Raman en configuraciones distintas a las habitualmente utilizadas. El desarrollo en profundidad de este tema se encuentra en la sección §2.3. Por otro lado, esta descripción, denominada descripción macroscópica de la dispersión Raman, oculta en los elementos del tensor fotoelástico la participación de la estructura de bandas electrónicas del material. Por este motivo, la descripción macroscópica no incluye la dependencia de la sección eficaz Raman con la energía de la luz incidente y dispersada, es decir los efectos de resonancia. Para incluir estos efectos, es necesario introducir una descripción cuántica del fenómeno, denominada “modelo microscópico”, que se discute a continuación.

Modelo microscópico

Desde un punto de vista cuántico, los modos vibracionales acústicos y electromagnéticos se convierten en autoestados de los correspondientes Hamiltonianos. Cada modo puede ser ocupado por un número entero de excitaciones elementales, en este caso, fonones y fotones, respectivamente. El acoplamiento entre fotones y fonones en un sólido cristalino es en general (en el rango de energías del infrarrojo cercano al ultravioleta cercano) un proceso perturbativo de tercer orden, que utiliza como intermediarios a los estados electrónicos del material [7, 70, 71].

La figura 1.9 presenta los diagramas de Feynman para el proceso Raman Stokes y anti-Stokes que más contribuyen en cercanías de una transición electrónica. Aunque sólo

se muestra un diagrama para cada caso, existen seis posibles diagramas de Feynman para cada uno de los procesos, correspondientes a la permutación de los vértices más el hecho de que la interacción con la red puede tener de mediador tanto a electrones como a huecos [7, 108, 124]. Cada uno de los vértices corresponde a una de las interacciones que da lugar al proceso y en la figura 1.9 es representado por círculos y cuadrados. De este modo, el hamiltoniano \mathcal{H}_{er} representa la interacción de la radiación con los estados electrónicos del material (círculos) y el hamiltoniano \mathcal{H}_{el} la interacción de un electrón o un hueco con la red (cuadrados).

Para semiconductores polares, como los del grupo III-V utilizados, la interacción \mathcal{H}_{el} puede ser básicamente separada en dos contribuciones, de “largo y corto alcance”, de la forma [68, 125, 126]

$$\mathcal{H}_{el} = \mathcal{H}_F + \mathcal{H}_{dp}. \quad (1.16)$$

\mathcal{H}_F representa el Hamiltoniano de Fröhlich que describe la interacción que involucra movimiento de cargas opuestas, las cuales generan campos eléctricos que interactúan con los portadores. Como consecuencia de esto, \mathcal{H}_F es importante al describir la interacción con fonones longitudinales ópticos ya que en semiconductores polares los fonones ópticos mueven cargas iónicas opuestas [125]. Por el contrario, para el caso de fonones longitudinales y transversales acústicos las cargas opuestas se mueven en fase y no se genera un campo macroscópico [109].

El Hamiltoniano \mathcal{H}_{dp} se corresponde con las interacciones debidas al “potencial de deformación” [7, 126–128]. Nos interesaremos solo en esta interacción, ya que es la que domina principalmente a los modos acústicos y describe cómo una deformación elástica modifica el potencial electrostático en el que se encuentran los electrones y cómo éstos modifican entonces la susceptibilidad del medio [7, 120, 121, 126].

Mediante la regla de oro de Fermi y el correspondiente diagrama “Stokes” de la figura 1.9, se tiene que la amplitud de probabilidad del proceso de dispersión se encuentra dada por [7, 126]

$$P_R = \left| \sum_{n,n'} \frac{\langle f | \mathcal{H}_{er} | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_{dp} | n' \rangle \langle n' | \mathcal{H}'_{er} | i \rangle}{(\hbar\omega_{in} + E_n + i\Gamma_n)(\hbar\omega_{sc} + E_{n'} + i\Gamma_{n'})} \right|^2 \delta(\omega_{in} - \omega_{ac} - \omega_{sc}), \quad (1.17)$$

donde E_n y $E_{n'}$ se corresponden con las energías de los estados intermedios $|n\rangle$ y $|n'\rangle$ con tiempos de vida media Γ_n y $\Gamma_{n'}$, respectivamente, y la delta de Dirac garantiza la conservación global de la energía en el proceso [7, 124]. \mathcal{H}'_{er} , destruye un fotón con energía $\hbar\omega_{in}$ en el estado inicial $|i\rangle$ y lleva el semiconductor a un estado excitado $|n'\rangle$, creando un par electrón-hueco. En un segundo paso, el electrón o el hueco interactúa con la red por medio de \mathcal{H}_{dp} , emitiendo o absorbiendo un fonón con energía $\hbar\omega_{ac}$. Tras esta interacción, el sistema se encuentra en un estado $|n\rangle$, con un fonón más respecto al estado $|n'\rangle$. En el caso de considerar el proceso anti-Stokes, obtendremos un resultado

análogo, donde el estado $|n\rangle$ poseerá un fonón menos respecto al estado $|n'\rangle$. Finalmente, el electrón y el hueco se recombinan emitiendo un nuevo fotón con energía $\hbar\omega_{in} \pm \hbar\omega_{ac} = \hbar\omega_{sc}$ según sea el proceso anti-Stokes o Stokes y dejando al sistema en un estado final $|f\rangle$. Si bien cada vértice de un diagrama de Feynman debe conservar el momento, no sucede lo mismo con la energía, ya que cada vértice puede representar procesos virtuales. La conservación de la energía sí debe ocurrir en el proceso global. Es por esta razón que la energía del fotón incidente puede ser menor que la del gap semiconductor del material y producir dispersión Raman mediante la creación de excitaciones electrón-hueco virtuales [7, 34, 68].

Como puede notarse en la expresión (1.17), los denominadores en los sumandos dan lugar a fuertes crecimientos en la sección eficaz Raman cuando la energía del fotón incidente o del fotón emitido coincide con la energía de los estados electrónicos intermedios finales o iniciales. En estas circunstancias, se dice que el proceso Raman ocurre en resonancia entrante o saliente, dependiendo de qué fotón coincida con la transición. Cuando uno de los denominadores de la expresión (1.17) es resonante para alguno de los sumandos de la misma expresión, los sumandos restantes, al igual que los términos que resultan de considerar todas las permutaciones posibles de los vértices del diagrama de Feynman, se vuelven despreciables y no poseen una fuerte dependencia con ω_{in} [70, 71]. Por esta razón, por medio del estudio de las condiciones de resonancia para distintas geometrías, es posible obtener información respecto a cuáles estados fonónicos se acoplan con cuáles estados electrónicos [124].

Finalmente, el cálculo completo de la expresión 1.17 da cuenta de un efecto íntimamente relacionado con la naturaleza cuántica de la dispersión Raman. Tanto el proceso Stokes como el anti-Stokes se ven estimulados por la presencia en la red de modos vibracionales como los implicados en la dispersión Raman [34, 122–124]. Por otro lado, el proceso Stokes se corresponde con la emisión de un fonón, que puede ocurrir aun si estos modos no se encuentran excitados en el medio. De este modo, mientras el proceso anti-Stokes es proporcional al factor estadístico de Bose-Einstein $n(\omega_{ac})$, el proceso Stokes es proporcional a $n(\omega_{ac}) + 1$. Consecuentemente, dado que el proceso anti-Stokes necesita de la presencia de fonones térmicos y el proceso Stokes no, a una dada temperatura, los picos del proceso Stokes son más intensos que los del anti-Stokes, como se esquematiza en el panel a) de la figura 1.8.

En los experimentos de espectroscopía Raman se excita ópticamente la muestra con un láser continuo (CW) y se analiza espectralmente la luz dispersada. Por esta razón, el esquema experimental utilizado en los experimentos de espectroscopía Raman en geometría de retrodispersión posee la misma configuración descrita en la sección §1.2.1 y presente en la figura 1.7 para los experimentos de fotoluminiscencia. Por último, los picos correspondientes a los modos acústicos excitados son satélites a la línea de

emisión del láser y difieren muy poco respecto a la energía de este ($\omega_{sc} - \omega_{in} \sim 1 \text{ meV}$). La dispersión de Rayleigh, con la misma energía del fotón emitido por el láser, posee intensidades muy superiores a la intensidad de la luz proveniente de la dispersión Raman por lo que, para proteger el CCD, la energía correspondiente al láser debe quedar fuera del rango espectral observado. Estas exigencias experimentales hacen obligatoria la utilización del espectrómetro en su configuración sustractiva.

1.2.3. Espectroscopía ultrarrápida

Las técnicas espectroscópicas descritas hasta el momento, fotoluminiscencia y Raman, discuten diversos aspectos que brindan información de la parte espectral de los modos vibracionales acústicos de las estructuras estudiadas. Complementariamente, en esta sección describiremos una técnica experimental diferente: la técnica de “acústica ultrarrápida” (*picosecond ultrasonic*). Esta técnica permite estudiar el problema desde el dominio temporal, es decir, la evolución en el tiempo de los modos vibracionales accesibles. El método utilizado, es el denominado de “bombeo-sondeo” o *pump-probe*, consiste en generar fonones acústicos coherentes por medio de pulsos láser ultracortos y fue propuesto inicialmente por Thomsen et al [81, 129].

La absorción impulsiva del pulso láser (“pump”) sobre un material absorbente excita electrones que, en el caso de semiconductores, son promovidos de la banda de valencia a la banda de conducción. La relajación intrabanda de los electrones y los huecos generados, así como la permanencia de estos portadores en la banda de conducción y de valencia, respectivamente, provoca un perfil de deformación que evoluciona siguiendo las propiedades acústicas del medio. La tensión generada por los modos excitados modula las propiedades ópticas de la muestra y, transcurrido un cierto tiempo, es posible sensar con un segundo pulso óptico (“probe”), con características similares al primero, el estado vibracional de la muestra [81, 129, 130]. Es importante notar que la intensidad del pulso probe debe ser mucho menor que la del pump para no afectar la medición al excitar nuevamente la muestra. De este modo, controlando el retardo entre ambos pulsos, es posible medir la variación de la reflectividad de la muestra resuelta en tiempo luego de una fuerte excitación óptica.

A continuación, se presentan primero los detalles experimentales de esta técnica y se muestra, a modo de ejemplo, un experimento típico. Dado que este trabajo implicó el modelado teórico de los experimentos de pump-probe, se desarrollan en profundidad los mecanismos físicos implicados en la generación y detección de fonones acústicos por medio de esta técnica.

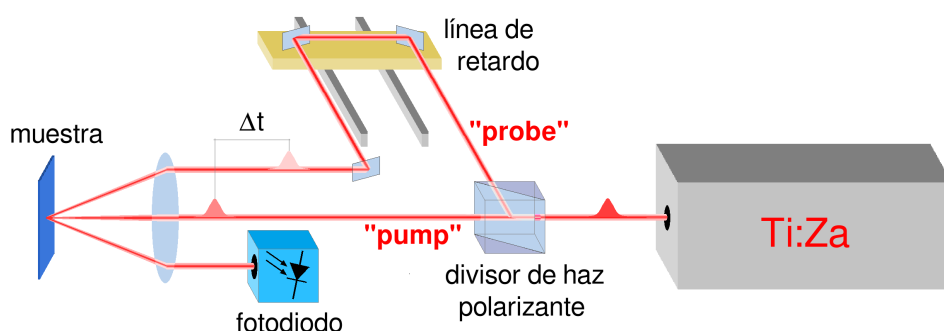


Figura 1.10: esquema del dispositivo experimental utilizado en los experimentos de espectroscopía ultrarrápida por medio de la técnica de pump-probe.

Dispositivo experimental

La figura 1.10 presenta un esquema del equipo experimental utilizado para realizar los experimentos de pump-probe. Como fuente de excitación se utilizó un láser *Tsunami HP* de titanio-zafiro (Ti:Za) bombeado ópticamente por medio de un láser *Millenia* de Nd:YAG el cual, por generación de segunda armónica, es doblado a 532 nm. El Ti:Za es capaz de entregar pulsos con polarización lineal cuyo ancho a mitad de altura (FWHM) es ~ 1 ps ó ~ 100 fs, según sea la configuración interna de la cavidad resonante del láser y la longitud de onda central de emisión. Debe tenerse en cuenta que el ancho espectral de los pulsos es inversamente proporcional al ancho temporal de los mismos. Un pulso de ~ 1 ps posee un ancho de 1,9 meV y un pulso de ~ 100 fs de 19 meV. Para una longitud de onda central de 800 nm, los anchos se corresponden a ~ 1 nm y ~ 10 nm, respectivamente. En ambos casos se supone que los pulsos se encuentran limitados por transformada de Fourier.

La frecuencia de repetición del láser es de 80 MHz, es decir, un períodos de $\sim 12,5$ ns. Por medio de una lámina retardadora de $\lambda/2$ y un cubo divisor de haz polarizante, se divide el haz del láser en dos haces linealmente polarizados en direcciones perpendiculares. Modificando la posición angular del rotador $\lambda/2$ es posible variar de forma continua la intensidad destinada a cada uno de los haces. De ahora en adelante llamaremos a uno de los pulsos “pump” y al otro “probe”. El haz pump o de bombeo utilizado se hace incidir sobre la muestra por medio de una lente acromática convergente de distancia focal 10 cm, la cual permite obtener un haz de $\sim 50 \mu\text{m}$ de diámetro sobre la muestra en la posición focal. El haz probe o de sondeo pasa a través de una línea de retardo y, luego, se focaliza sobre la muestra utilizando la misma lente que para el haz pump. Haciendo incidir tanto el pump como el probe fuera del centro de la lente, se logra separar la reflexión de ambos pulsos, facilitando la colección de la reflexión de uno y la eliminación de la reflexión del otro, respectivamente. Las cinturas de ambos haces deben coincidir espacialmente a la distancia focal de la lente donde se encuentra la muestra, por lo que se precisa que ambos pulsos inciden sobre la lente de forma per-

fectamente paralela. La reflexión del probe, modulada temporalmente por los modos acústicos presentes en la muestra, se hace pasar por un polarizador, cuyo eje se fija paralelo a la polarización del probe. De esta manera, se filtra cualquier componente espuria proveniente de alguna dispersión que haya sufrido el pump. Finalmente, el pulso probe es colectado por el fotodiodo detector, donde se detecta la modulación de la reflectividad de la muestra debida a los efectos inducidos por el pump.

La línea de retardo tiene como función demorar de forma continua el pulso probe respecto del pump, haciendo que el primero recorra un camino óptico mayor. Para ello, la línea de retardo consiste en tres retroreflectores, dos de los cuales se encuentran montados en un carro móvil. El haz es alineado de manera tal, que recorre seis veces el camino de ida y vuelta entre los retroreflectores, formando un camino óptico efectivo seis veces mayor a la longitud de la línea de retardo. De este modo, es posible lograr retardar el tiempo de llegada del pulso probe hasta 12 ns, variando la posición del carro en la línea de retardo. La alineación de este dispositivo constituye un punto crítico del experimento ya que la dirección y la posición del haz probe deben ser la misma para todas las posiciones de la línea de retardo.

Como la modulación de la reflectividad debida a los fonones generados impulsivamente es muy pequeña, la relación señal ruido en los experimentos de pump-probe normalmente es pobre, por lo que se requiere implementar una detección sincrónica mediante el uso de un amplificador *lock-in* y un modulador acustoóptico, dispositivo utilizado a modo de *chopper*, que modula el pump a una frecuencia de 800 kHz. Este valor de frecuencia no es relevante para realizar el experimento, siempre que no se encuentre en una región espectral ruidosa. Debe tenerse en cuenta que el orden de magnitud de esta frecuencia determina la velocidad a la que se repite el experimento y por tanto, el tiempo total de medición.

Al momento de realizar las mediciones, se comienza ubicando el carro en alguna posición correspondiente a un retardo inicial, de forma de asegurarse que en su recorrido exista una posición tal que el pulso de pump y el de probe coincidan en la muestra al mismo tiempo t_0 , denominado “tiempo de la coincidencia”. Como se dijo anteriormente, la frecuencia de repetición del láser es de ~ 80 MHz, muy superior a la respuesta del fotodiodo detector, factor que no dificulta la medición gracias a la detección sincrónica.

La señal leída por el lock in es proporcional a la variación de la reflectividad ΔR . Teniendo en cuenta que ΔR es del orden de 10^{-5} - 10^{-6} , si medimos la intensidad del probe antes de incidir en la muestra y la intensidad de su reflexión, será posible determinar la reflectividad R de la muestra, factor que se utiliza para normalizar ΔR .

La adquisición de datos se realiza mientras la línea de retardo se desplaza de forma continua a velocidad v_l . Esta velocidad, debe ser lo suficientemente lenta como para evitar que el tiempo de respuesta del amplificador lock-in no solape mediciones

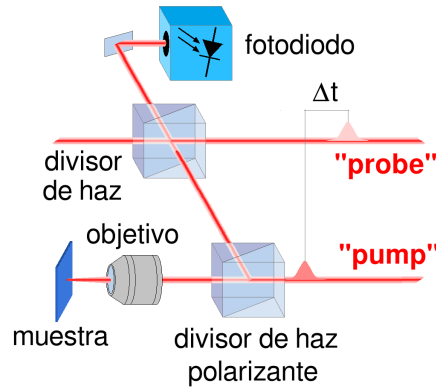


Figura 1.11: detalle del dispositivo experimental de pump-probe con un objetivo de microscopio, utilizado en los casos en los cuales las muestras estudiadas poseen pequeñas dimensiones.

correspondientes a diferentes tiempos. Para que esto no ocurra debe cumplirse [92]

$$v_l < \frac{\pi RC}{180} T_{din}, \quad (1.18)$$

donde R y C son la resistencia y la capacitancia del filtro pasabajos del lock-in, respectivamente, y T_{din} es el período de la vibración que se quiere resolver.

El propio movimiento del carro y de fuentes externas de baja frecuencia introducen ruido a la medición, por lo que todo el equipo experimental es montado sobre una mesa óptica “inteligente”, la cual sensa las vibraciones de baja frecuencia y oscila en contrafase para reducir dicho ruido. No obstante, las propias inestabilidades del carro introduce ruido que no logra ser aplacado por la mesa óptica, el cual aumenta, en general, cuando mayor es v_l . Para disminuir el ruido proveniente de esta y otras fuentes se realizan numerosas mediciones que se promedian, hasta obtener un buen compromiso entre el nivel de ruido y el tiempo total de medición. La duración del experimento depende de la calidad de la señal, requiriendo entre 20 y 800 iteraciones correspondientes a entre 3-120 minutos.

La técnica analizada, consistente en medir la reflectividad de la muestra resuelta en tiempo, se denomina “detección reflectométrica”. Cabe mencionar que, adicionalmente a la técnica de detección por reflectancia utilizada, existen otros esquemas de detección que brindan información complementaria, como los esquemas de interferometría, de transmisividad y de dispersión [80, 131].

Los experimentos fueron realizados haciendo incidir el pump y el probe en dirección normal a las muestras, geometría que impone en la detección y en la generación qué modos vibracionales serán accesibles. Para el caso de aquellos experimentos realizados en muestras de dimensiones laterales reducidas, fue necesario modificar el dispositivo experimental de modo de que la incidencia de los haces de pump y de probe y la colección de la reflexión se realizaran a través del mismo objetivo de microscopio de

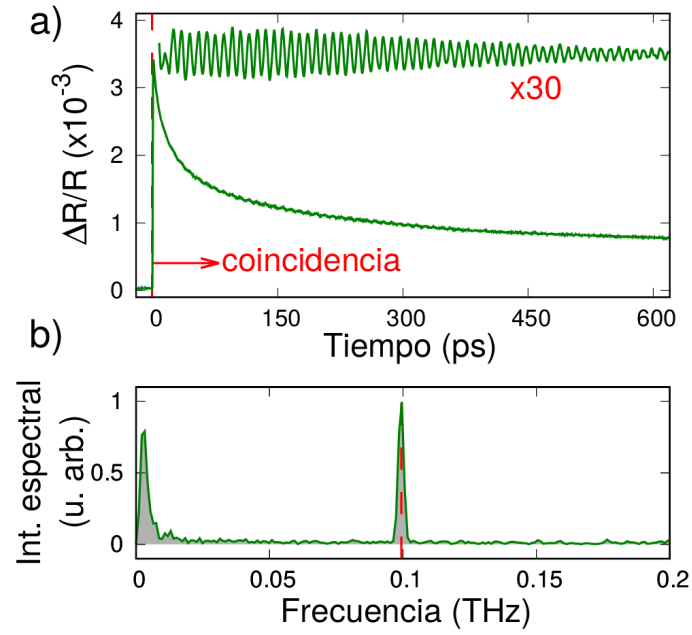


Figura 1.12: a) Reflectividad resuelta en tiempo medida en una muestra de 22 capas moleculares de MoSe₂ suspendidas. A tiempo $t = 0$ se observa un escalón correspondiente a la coincidencia entre pump y probe. La señal filtrada ($\times 30$) muestra las oscilaciones correspondientes al modo vibracional excitado. b) Transformada numérica de Fourier de las oscilaciones presentadas en a).

100 \times . En este caso la cintura del haz es de $\sim 1 \mu\text{m}$ de diámetro. La figura 1.11 muestra el esquema de la incidencia y la colección de la luz en estos casos, donde debió incluirse un divisor de haz polarizante para la incidencia y la colección. De este modo, los caminos ópticos del pump y del probe solo coinciden sobre la muestra y pueden ser fácilmente filtrados, evitando que se introduzca luz del pump en la detección. En estos casos se montó una cámara con el fin de adquirir imágenes de la muestra con luz blanca, logrando observar el sitio de la muestra donde se realizaba el experimento y la disposición espacial del pump y del probe.

Experimento típico de pump-probe

El panel a) de la figura 1.12 muestra el promedio de 140 realizaciones del experimento de pump-probe para una muestra de 22 capas moleculares de MoSe₂ suspendidas con un espesor de $\sim 22,42 \text{ nm}$. La figura presenta la reflectividad transitoria, luego de una fuerte excitación óptica impulsiva a $t = 0$, es decir, se grafica la variación de la reflectividad ΔR , normalizada por el valor de R , en función del tiempo de retardo entre los pulsos de pump-probe. El ancho temporal de los pulsos para esta medición es de 100 fs, con una intensidad media del pump de $\sim 400 \mu\text{W}$ y del probe de $\sim 100 \mu\text{W}$. Esta intensidad media del haz pump se corresponde con una potencia media por pulso de 50 W, que es absorbida en forma impulsiva en t_0 , cuando el pulso de pump arriba a la muestra excitando fuertemente al sistema electrónico. El marcado escalón que se observa se debe justamente al cambio en la reflectividad debido a esta excitación

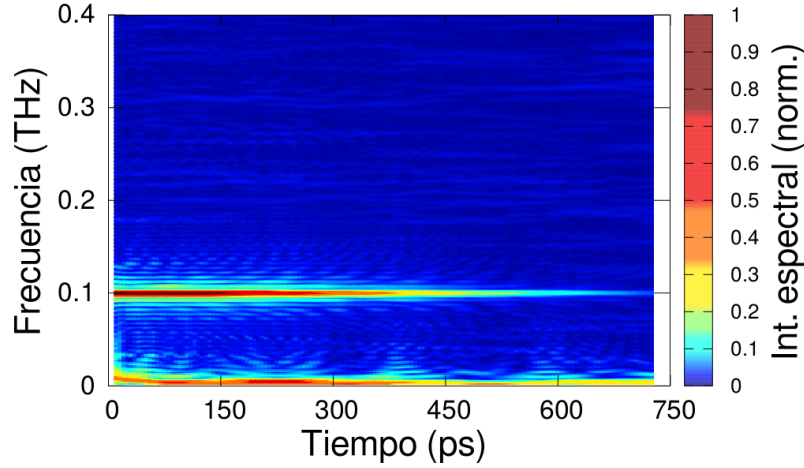


Figura 1.13: mapa de colores con la transformada de Fourier por ventanas de la señal fonónica presente en el panel a) de la figura 1.12.

electrónica [57]. La definición de t_0 se realizó a partir de la máxima pendiente de la señal. A tiempos mayores, esta componente electrónica relaja nuevamente hacia una situación de equilibrio como se muestra en la figura.

Si bien la mayor intensidad de la señal corresponde a la respuesta electrónica, existe una componente oscilatoria en la respuesta del sistema que se corresponde con la modulación de la reflectividad debido a los modos vibracionales excitados [78, 81, 129, 130]. Para analizar la contribución fonónica de la señal, es necesario extraerla cuidadosamente de la contribución electrónica. El modo usual [57, 78, 87, 88], consiste en ajustar la señal con una curva multiexponencial y restar este ajuste a la señal original, obteniéndose las oscilaciones correspondientes a los modos vibracionales. Para el caso presentado, la función ajustada es $\sum_{m=1}^{m=3} A_m \exp(-t/\tau_m)$, con $\frac{A_2}{A_1} = 0,890$, $\frac{A_3}{A_1} = 0,711$, $\tau_1 = 14,8$ ps, $\tau_2 = 75,3$ ps y $\tau_3 = 432$ ps. Las oscilaciones extraídas, de mucho menor intensidad, se presentan también en el panel a) de la figura 1.12, donde se encuentran multiplicadas por un factor 30 para facilitar su comparación con la señal sin procesar. Como puede observarse, la señal fonónica evoluciona en el tiempo amortiguándose los modos vibracionales excitados a $t = 0$.

La componente espectral de la señal puede ser analizada por medio de su transformada de Fourier. En el panel b) de la figura 1.12 se encuentra la transformada numérica de Fourier (nFT) de la señal procesada presentada en el panel a). El espectro vibracional muestra un claro pico a ~ 99 GHz correspondiente a un único modo fonónico excitado en la muestra. De este modo, es posible obtener información correspondiente al espacio espectral de los modos vibracionales a partir de la información en el espacio temporal.

Finalmente, determinar cómo evoluciona temporalmente cada modo vibracional sobre la señal extraída y procesada, como se muestra en la figura 1.12, presenta una dificultad extra. Si en la señal hubiera contribuciones de distintos modos excitados, la

observación de la evolución de cada uno de ellos se dificulta, por lo cual es necesario filtrar cada modo para analizarlo por separado. Otro método eficaz para analizar y presentar de manera clara la evolución temporal de cada modo consiste en procesar la señal por medio de una transformada de Fourier por ventanas temporales (wnFT). Este método consiste en realizar transformadas de Fourier en ventanas temporales reducidas de la señal original y deslizar temporalmente dicha ventana a lo largo de la señal original, obteniendo para cada tiempo un análisis en frecuencias. Este procedimiento permite obtener una buena estimación de la evolución temporal de los modos. Como ejemplo, la figura 1.13 presenta la wnFT de la señal fonónica presente en el panel a) de la figura 1.12. Los resultados obtenidos se muestran en forma de mapas de colores, donde puede observarse la intensidad espectral de la señal en función de la frecuencia y el tiempo. En el procesamiento de estas señales se tomaron ventanas temporales de 200 ps, lo que permite una resolución de aproximadamente 5 GHz, y la ventana temporal se desliza en intervalos de 5 ps. Este método de procesamiento resulta de particular utilidad en aquellos sistemas en los cuales es posible acceder a más de un modo vibracional.

Generación y detección de fonones acústicos coherentes

En esta sección abordaremos los mecanismos que permiten la generación y la detección de vibraciones coherentes acústicas en experimentos del tipo pump-probe.

Existen distintos mecanismos responsables de la generación de fonones coherentes mediante pulsos láser ultracortos, cuya influencia depende fuertemente de la naturaleza del material en cuestión [78–81, 129, 131–133]. Para materiales semiconductores debe tenerse en cuenta la fuerte excitación del material al recibir el pulso del láser, con la consiguiente generación de pares electrón-hueco. La formación de un plasma de electrones en la banda de conducción y de huecos en la banda de valencia, cambia el equilibrio de la red, introduciendo una tensión electrónica. La razón de esto, se debe a que los estados electrónicos excitados, diferentes a los de equilibrio, contribuyen de otro modo a la ligadura del cristal. Esta interacción entre los portadores de carga y la red es gobernada por el potencial de deformación \mathcal{H}_{dp} [79]. Esta deformación puede interpretarse como una variación del volumen del material o de los distintos materiales que conforman la muestra. Dado que la deformación correspondiente a modos vibracionales longitudinales implica una variación efectiva del volumen del material en cuestión, solo estos modos son los que pueden ser generados por medio de esta interacción [78, 83, 134].

Si bien sólo sería posible excitar pares e - h con energías mayores a la del gap semiconductor, debe tenerse en cuenta que la excitación puede ocurrir a través de defectos, impurezas y desordenes del sistema (los mismos estados que emitían luminiscencia por

debajo de la energía del gap en la figura 1.6 de la sección §1.2.1). Por otro lado, dado que la intensidad de cada pulso es grande, las excitaciones de pares e - h por procesos de segundo orden (absorción de múltiples fotones), no son despreciables. Por estas razones, este mecanismo sigue siendo importante para energías de excitación por debajo de la energía del gap.

Abordaremos el desarrollo de los mecanismos de generación y detección de fonones acústicos en los experimentos de pump-probe suponiendo que el sistema es continuo² y puede ser descrito por un campo unidimensional a lo largo de una dirección que definiremos z y omitiendo los efectos de borde, es decir, donde esta aproximación pierde validez. Aun en aquellos experimentos realizados a través del objetivo de microscopio de $100\times$, el diámetro de la cintura del haz, de $1\mu\text{m}$ en este caso, es relativamente grande en relación al espesor de las muestras y la profundidad de penetración, del orden de $\sim 100\text{ nm}$, como se verá en cada caso.

La ecuación de onda elástica en un material con término fuente, es una ecuación diferencial inhomogénea de la forma [78, 80, 130, 131]

$$\rho(z) \ddot{u}(z, t) + \rho(z) \gamma(z) \dot{u}(z, t) = \partial_z \sigma(z, t), \quad (1.19)$$

donde $\rho(z)$ es la densidad del medio material, $\gamma(z)$ es el amortiguamiento, responsable del decaimiento de los modos en el material, y $\sigma(z, t)$ es la tensión mecánica. Esta última puede ser separada de la forma

$$\sigma(z, t) = C(z)\eta(z, t) + S(z, t), \quad (1.20)$$

donde $\eta(z, t) = \partial_z u(z, t)$ es la deformación elástica en la dirección z , de modo que la tensión tiene la forma $C(z)\eta(z, t)$ y $S(z, t)$ describe la contribución debida a la fuente externa. La ecuación (3.11) puede ser entonces reescrita como

$$\rho(z) \ddot{u}(z, t) + \rho(z) \gamma(z) \dot{u}(z, t) - \partial_z [C(z) \partial_z u(z, t)] = \partial_z S(z, t). \quad (1.21)$$

El análisis completo del proceso de generación impulsiva de fonones acústicos puede separarse en tres pasos. El primero, implica expresar correctamente el término fuente de la ecuación (1.21) el cual, básicamente, considera la interacción del sistema con la onda electromagnética incidente. El segundo es la resolución de la ecuación (1.21), la cual describe la evolución temporal de los modos fonónicos generados por el término fuente y que modulan la reflectividad de la muestra. Por último, es necesario describir

²El caso particular de las muestras de MoSe_2 de pocas capas moleculares no puede ser aproximado a un medio continuo, sino que es correctamente descrito por el modelo de la cadena lineal. El análisis relativo se presenta en el capítulo §3

cómo estos modos son detectados por el pulso probe. A continuación se desarrollan cada uno de estos tres procesos, considerándolos en principio desacoplados, y dando las herramientas necesarias para el cálculo de la señal fonónica en un experimento de pump-probe.

Proceso de generación impulsiva. Cuando un pulso óptico incide sobre un material existen distintos mecanismos que posibilitan la generación de modos acústicos. Si el pulso láser excita electrones del material hacia bandas de mayor energía, la relajación intrabanda de estos se traduce en un aumento de la temperatura de la red cristalina junto con la emisión de fonones. Este proceso, denominado “fototérmico”, ocurre inmediatamente después de la absorción del pulso pump y su duración es del orden de algunos picosegundos [79, 81, 129, 131, 133]. En el caso de materiales semiconductores este proceso se da de una manera distinta. Una vez que los electrones relajan al fondo de la banda de conducción y los huecos al tope de la banda de valencia, el material permanece en un estado de pseudoequilibrio por períodos de tiempo mucho mayores, del orden de algunos nanosegundos [7, 78, 79, 130]. El equilibrio de la red con los portadores fotoexcitados no es igual al del estado fundamental por lo que, con posterioridad a la excitación, la red debe readaptarse a la nueva situación de equilibrio, comenzando a oscilar en torno a esta nueva posición. Este mecanismo, que denominaremos “electro-óptico”, actúa sólo durante la duración del pulso pump, aunque el sistema permanece excitado por tiempos mucho mayores hasta que se produce la recombinación. Finalmente, el mecanismo de generación “electrostrictivo” es aquel en el cual la generación de fonones ocurre debido a la polarización que el láser induce en el material. Esta polarización provoca una compresión en la dirección del campo eléctrico, generando una tensión mecánica y solo se encuentra presente durante la presencia del haz pump en la muestra.

Suponiendo que el término inhomogéneo de la ecuación (1.21) acepta separación de variables de la forma

$$\partial_z S(z, t) = \partial_z S(z) g(t), \quad (1.22)$$

la información temporal de la excitación se encuentra en la función $g(t)$, mientras que $S(z)$ describe la absorción del pulso electromagnético a lo largo de la muestra. Si la generación es proporcional a la energía depositada en la muestra, y ésta es aproximadamente proporcional a la tasa de disipación de la densidad de energía electromagnética (e.m.), para una capa j del sistema, ésta es [79, 135]

$$S_j(z) \propto \Re(n_j) \Im(n_j) (|A_j|^2 e^{-\alpha z} + |B_j|^2 e^{\alpha z} + 2\Re[B_j A_j^* e^{-2i\Re(k_j)z}]), \quad (1.23)$$

donde A_j y B_j son los coeficientes de las ondas planas que representan a la onda electromagnética en la capa de material j [ecuación (1.3)] y, n_j y k_j el índice de refracción

complejo y el vector de onda del pump, ambos en el material j , respectivamente. Esta expresión muestra que las contribuciones al término fuente solo provienen de aquellas posiciones de la muestra en donde existe absorción de la onda e.m.

Existen diferentes formas funcionales para $g(t)$ dependiendo del mecanismo de generación implicado. A lo largo de este trabajo se consideran dos casos extremos posibles; el primero, describe aquellos procesos en los que la dinámica de la generación es mucho más rápida que la de la red. En este caso, la generación se denomina “impulsiva” y $g(t)$ puede aproximarse a una delta de Dirac $\delta(t)$. Esta forma funcional puede representar la generación de fonones debido al proceso electrostrictivo. El segundo caso corresponde a aquellos mecanismos que actúan durante tiempos mayores a los tiempos propios de la red. En este caso, la generación se denomina “displasiva” y $g(t)$ puede aproximarse a una función de Heaviside $\theta(t)$. El proceso de generación electroóptico en semiconductores puede ser representado por esta forma funcional [78, 135, 136].

Un último punto debe ser tenido en cuenta: existe un máximo ancho de banda de generación, es decir, un límite a la máxima frecuencia de los fonones generados y se encuentra en clara relación con el ancho temporal del pulso pump.

Una interpretación simple a este límite podría explicarse por medio de una analogía entre la red cristalina y el pump y un oscilador y una fuerza externa que lo excita. Si la fuerza posee siempre el mismo signo y actúa durante un tiempo T_p mucho menor que el período de la oscilación T_λ , podrá excitar este modo vibracional en fase (figura 1.14). Como caso límite, si el período del oscilador es igual al tiempo en que actúa la fuerza, durante la primera mitad del período esta fuerza excitará al oscilador en fase, mientras que la segunda mitad del período lo hará en contrafase, teniendo como resultado neto la desexcitación del oscilador, por lo que la transferencia neta de energía sería nula. Aproximadamente, esta fuerza podrá excitar eficientemente este oscilador si actúa durante tiempos $\sim 1/4$ del período de la oscilación como se muestra en la figura 1.14.

Volviendo de la analogía al problema del pump-probe, existen, como se explicó anteriormente, dos anchos temporales usados comúnmente para la duración de los pulsos, estos son ~ 1 ps y ~ 100 fs. Considerando la aproximación introducida en el párrafo anterior, es decir que este ancho temporal debe corresponderse con $\sim 1/4$ del período del modo de mayor frecuencia excitable f_M , obtenemos que f_M es $\sim 0,25$ THz y $\sim 2,5$ THz para los pulsos de ~ 1 ps y ~ 100 fs, respectivamente.

Evolución temporal de los modos excitados. La solución a la ecuación (1.21) debe satisfacer las condiciones de contorno (c. c.) impuestas por el sistema al campo de desplazamiento y a la tensión en la interfase entre las distintas capas interiores del

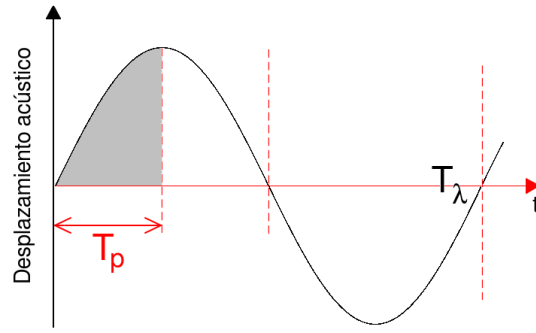


Figura 1.14: duración del pulso T_p en relación al período T_λ de un modo λ . Si el pulso excita al modo durante un tiempo $T_p < T_\lambda/4$ la fuerza siempre estará en fase con el desplazamiento. Si en cambio T_p es mayor, comenzará a actuar en contra del desplazamiento acústico del modo desexcitándolo.

sistema, o entre la muestra y el vacío. Estas son

$$u_a(z_o, t) = u_b(z_o, t), \quad \forall t \text{ y } z_o \in \text{interfase}, \quad (1.24)$$

y

$$\sigma_a(z_o, t) = \sigma_b(z_o, t), \quad \forall t \text{ y } z_o \in \text{interfase}. \quad (1.25)$$

Siendo la ecuación diferencial de segundo orden en el espacio (variable z), son necesarias estas dos c. c. para que la solución se encuentre determinada. Ambas condiciones deben ser válidas para todo tiempo.

Si se considera la dinámica en un único medio elástico homogéneo, entonces $C(z)$, $\gamma(z)$, y $\rho(z)$ son constantes. Suponiendo que sea posible aplicar el método de separación de variables al desplazamiento acústico total de la forma

$$u(z, t) = r(t)u(z), \quad (1.26)$$

reemplazando en la ecuación homogénea y reordenando, se obtienen las siguientes dos ecuaciones homogéneas

$$C \partial_{zz} u_\lambda(z) + \lambda \rho u_\lambda(z) = 0 \quad (1.27)$$

y

$$\ddot{r}_\lambda(t) + \gamma \dot{r}_\lambda(t) + \lambda r_\lambda(t) = 0, \quad (1.28)$$

donde λ es la constante de separación.

Las ecuaciones (1.27) y (1.28) corresponden a un tipo particular de ecuaciones diferenciales de Sturm-Liouville con autovalor λ . Proponiendo como solución espacial ondas acústicas viajeras de la forma

$$u_\lambda(z) = a e^{iq_\lambda z} + b e^{-iq_\lambda z}, \quad (1.29)$$

con $q_\lambda = \omega_\lambda / v_{ac}$ el vector de onda efectivo y v_{ac} su velocidad longitudinal acústica. Imponiendo las c. c. de las ecuaciones (1.24) y (1.25), se obtiene la solución en todo el espacio de los autoestados del sistema. Esta solución se corresponde con una base completa de autofunciones $u_\lambda(z)$ en el dominio del problema y en las cuales se puede expandir cualquier función arbitraria.

Expandiendo la solución a una heteroestructura compuesta de medios elásticos homogéneos en término de las autofunciones se tiene

$$f(z) = \sum_{\lambda} f_{\lambda} u_{\lambda}(z), \quad (1.30)$$

donde los coeficientes f_{λ} se obtienen como

$$f_{\lambda} = \int_{\mathcal{S}} u_{\lambda}^*(z) \rho(z) f(z) dz, \quad (1.31)$$

donde \mathcal{S} indica que la integral se realiza sobre la totalidad del dominio. Si bien la densidad se considera constante en un material, los distintos materiales que componen el sistema poseen cada uno su propia densidad.

Habiendo encontrado las funciones espaciales, el siguiente paso consiste en analizar el problema completo, incluyendo la dependencia temporal y el término fuente. Extendiendo la expresión (1.30) para un desplazamiento arbitrario a todo tiempo, se obtiene

$$u(z, t) = \sum_{\lambda} r_{\lambda}(t) u_{\lambda}(z), \quad (1.32)$$

donde los coeficientes son

$$r_{\lambda}(t) = \int_{\mathcal{S}} u_{\lambda}^*(z, t) \rho(z) u(z, t) dz. \quad (1.33)$$

Reemplazando esta expresión en la ecuación original (1.21), considerando la forma de las autofunciones espaciales de la ecuación (1.27) y aplicando la transformada de Fourier (FT), se obtiene la ecuación inhomogénea

$$\sum_{\lambda} (\lambda - \omega^2) \rho(z) r_{\lambda}(\omega) u_{\lambda}(z) - i\omega \sum_{\lambda} \gamma(z) \rho(z) r_{\lambda}(\omega) u_{\lambda}(z) = \partial_z S(z, \omega). \quad (1.34)$$

Multiplicando ambos términos por $u_{\lambda}^*(z)$ y utilizando la condición de ortonormalidad, se obtienen los coeficientes para la ecuación inhomogénea dependiente del tiempo como

$$(\lambda - \omega^2) r_{\lambda}(\omega) - i\omega \sum_{\lambda'} r_{\lambda'}(\omega) \tilde{\gamma}_{\lambda', \lambda} = \int_{\mathcal{S}} u_{\lambda}^*(z) \partial_z S(z, \omega) dz. \quad (1.35)$$

El tensor de amortiguamiento $\tilde{\gamma}_{\lambda',\lambda}$ se define como

$$\tilde{\gamma}_{\lambda',\lambda} = \int_S \gamma(z) u_{\lambda}^*(z) \rho(z) u_{\lambda'}(z) dz, \quad (1.36)$$

y dado que $\gamma(z)$ se supone constante en cada medio elástico

$$\tilde{\gamma}_{\lambda',\lambda} = \sum_j \gamma_j \int_0^{d_j} u_{\lambda}^*(z_j) \rho_j u_{\lambda'}(z_j) dz_j = \sum_j \gamma_j \mathcal{M}_{\lambda',\lambda}^j. \quad (1.37)$$

La suma en esta expresión corre sobre el índice de material como $j \in [1, N]$ de espesor d_j , y z_j definida dentro de cada capa como $z_j \in [0, d_j]$.

Nótese que debido a la condición de ortonormalización

$$\sum_j \mathcal{M}_{\lambda',\lambda}^j = \delta_{\lambda',\lambda}. \quad (1.38)$$

De este modo, $\mathcal{M}_{\lambda,\lambda'}^j$ representa básicamente el peso del producto interno interior entre ambas autofunciones λ y λ' dentro de cada capa. La mayor contribución a $\tilde{\gamma}_{\lambda,\lambda'}$ se obtendrá para el caso diagonal, donde la superposición de la integral, es decir el valor de $\mathcal{M}_{\lambda,\lambda}^j$, será mayor. Bajo la siguiente aproximación

$$\mathcal{M}_{\lambda,\lambda'}^j \approx \mathcal{M}_{\lambda,\lambda}^j \delta_{\lambda',\lambda}, \quad (1.39)$$

$\tilde{\gamma}_{\lambda',\lambda}$ resulta también diagonal,

$$\tilde{\gamma}_{\lambda,\lambda} \equiv \gamma_{\lambda} = \sum_j \mathcal{M}_{\lambda,\lambda}^j \delta_{\lambda',\lambda} \gamma_j. \quad (1.40)$$

Cada componente de este tensor representa el amortiguamiento de una de las autofunciones y corresponde a un promedio de γ_j en las diferentes capas pesado por $\mathcal{M}_{\lambda,\lambda}^j$, es decir, por el producto interior de cada modo en la capa j .

De este modo, la ecuación (1.34) se reduce a

$$-i\omega r_{\lambda}(\omega) \gamma_{\lambda} + (\lambda - \omega^2) r_{\lambda}(\omega) = \int_S u_{\lambda}^*(z) \partial_z S(z, \omega) dz = F_{\lambda}(\omega). \quad (1.41)$$

Llamaremos a $F_{\lambda}(\omega)$ “función de generación”. Finalmente, los coeficientes r_{λ} pueden derivarse a partir de (1.41) como

$$r_{\lambda}(\omega) = \frac{F_{\lambda}(\omega)}{\lambda - \omega^2 - i\gamma_{\lambda}\omega}. \quad (1.42)$$

Dado que el autovalor es $\lambda = \omega_\lambda^2$, la solución completa en el dominio de Fourier es

$$u(z, \omega) = \sum_{\lambda} \frac{F_{\lambda}(\omega)}{(\omega_{\lambda}^2 - \omega^2 - i \gamma_{\lambda} \omega)} u_{\lambda}(z), \quad (1.43)$$

y en el espacio temporal, por medio de la transformada inversa de Fourier (iFT),

$$u(z, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} u(z, \omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (1.44)$$

Resta introducir la función de generación en términos de la fuente. Haciendo uso de la separación de variables propuesta en la expresión (1.22), aplicando la transformada de Fourier e introduciendo la función de generación [expresión (1.41)], se obtiene

$$F_{\lambda}(\omega) = g(\omega) \underbrace{\int_S u_{\lambda}^*(z) \partial_z S(z) dz}_{\mathcal{F}_{\lambda}}, \quad (1.45)$$

donde la función de generación se encuentra factorizada en una función que contiene la dependencia con la frecuencia angular ω y otra cuya dependencia es sólo con el autovalor particular λ .

La posibilidad de separar variables en el término fuente simplifica la expresión de la solución en el dominio de Fourier de la forma

$$u(z, \omega) = \sum_{\lambda} \frac{\overbrace{g(\omega)}^{\mathcal{A}_{\lambda}(\omega)}}{(\omega_{\lambda}^2 - \omega^2 - i \gamma_{\lambda} \omega)} \mathcal{F}_{\lambda} u_{\lambda}(z), \quad (1.46)$$

$$r_{\lambda}(\omega) = \mathcal{F}_{\lambda} \mathcal{A}_{\lambda}(\omega),$$

y, equivalentemente, en el dominio temporal

$$u(z, t) = \sum_{\lambda} \mathcal{F}_{\lambda} u_{\lambda}(z) \overbrace{\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{A}_{\lambda}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega}^{\mathcal{A}_{\lambda}(t)}, \quad (1.47)$$

$$r_{\lambda}(t) = \mathcal{F}_{\lambda} \mathcal{A}_{\lambda}(t).$$

Denominaremos a $\mathcal{A}_{\lambda}(t)$ “función de evolución temporal” del modo λ y el desplazamiento acústico toma entonces la forma

$$u(z, t) = \sum_{\lambda} \mathcal{F}_{\lambda} \mathcal{A}_{\lambda}(t) u_{\lambda}(z). \quad (1.48)$$

La forma funcional de $\mathcal{A}_{\lambda}(t)$ depende del tipo de generación. Como se explicó anteriormente, existen dos casos importantes que serán analizados:

1. La “generación impulsiva”, donde la evolución temporal del término fuente es $g(t) = \delta(t)$. La FT corresponde a una constante y, por lo tanto, la ecuación (1.46) implica

$$\mathcal{A}_\lambda(\omega) = \frac{1}{(\omega_\lambda^2 - \omega^2 - i\gamma_\lambda \omega)}. \quad (1.49)$$

Por medio de la iFT se obtiene

$$\mathcal{A}_\lambda(t) = \frac{e^{-\frac{\gamma_\lambda}{2}t}}{\omega'} \sin(\omega' t) \theta(t), \quad (1.50)$$

con $\omega' = \sqrt{\omega_\lambda^2 - \frac{\gamma_\lambda^2}{4}}$. Nótese que como resultado $\mathcal{A}_\lambda(t) \propto \frac{1}{\omega_\lambda}$.

2. La “generación displaciva”, donde la evolución temporal del término fuente es una función de Heaviside $g(t) = \theta(t)$, y su FT resulta

$$g(\omega) = \pi\delta(\omega) + \frac{i}{\omega}. \quad (1.51)$$

La ecuación (1.46) para el caso displacivo implica

$$\mathcal{A}_\lambda(\omega) = \frac{\pi\delta(\omega) + \frac{i}{\omega}}{(\omega_\lambda^2 - \omega^2 - i\gamma_\lambda \omega)}, \quad (1.52)$$

y por medio de su iFT se obtiene

$$\mathcal{A}_\lambda(t) = \frac{\theta(t)}{\omega_\lambda^2} \left\{ 1 - e^{-\frac{\gamma_\lambda}{2}t} \left[\cos(\omega' t) + \frac{\gamma_\lambda}{2\omega'} \sin(\omega' t) \right] \right\}. \quad (1.53)$$

En este caso, la evolución temporal resulta $\mathcal{A}_\lambda(t) \propto \frac{1}{\omega_\lambda^2}$.

Proceso de detección óptica. La presencia de fonones modifica temporalmente la función dieléctrica ε_0 de los medios elásticos por medio del potencial de deformación \mathcal{H}_{dp} . Es decir, existe una modulación temporal y espacial de la función dieléctrica $\delta\varepsilon$ inducida por la deformación que se propaga en el material. Si esta variación es pequeña, la función dieléctrica puede ser descrita de manera perturbativa como [78, 131, 137]

$$\varepsilon(z, t) = \varepsilon_0(z) + \delta\varepsilon(z, t), \quad (1.54)$$

donde $\delta\varepsilon$ es sensado por el campo electromagnético del pulso de probe. Si bien ε_0 es constante en cada material, la dependencia en z incluye la posibilidad de que sea distinta en los distintos materiales de la estructura.

El mecanismo descrito, denominado de “detección fotoelástica”, es similar al proceso Raman aunque debe tenerse en cuenta que no es el único presente. En este caso, y a diferencia de lo que sucede en el efecto Raman, los distintos modos generados por el

pulso pump poseen una misma fase inicial, dependiente de si la generación es impulsiva o displasiva. La contribución de todos estos modos con una misma fase genera un desplazamiento acústico efectivo que modula la reflectividad de la muestra al modular la posición de la interfase entre dos medios. Este mecanismo de detección se denomina “contribución de interfase” [138]. Dado que los experimentos de pump-probe se realizaron en torno a las transiciones electrónicas de las nanoestructuras, el mecanismo fotoelástico dependiente de la constante fotoelástica p es fuertemente resonante y comparativamente más importante. Por esta razón, nos ocuparemos solamente de esta contribución, que en el caso unidimensional toma la forma [79, 137]

$$\delta\varepsilon(z, t) = -\varepsilon_0^2(z) p_0(z) \partial_z u(z, t). \quad (1.55)$$

Para calcular la detección de fonones debido a este mecanismo, es necesario evaluar la incidencia de $\delta\varepsilon(z, t)$ en el campo eléctrico del pulso de probe. Por otro lado, una magnitud asociada a la variación temporal de una onda es del orden de su frecuencia, y para modos acústicos será $\omega_{ac} \sim 1$ THz. En el caso de una onda e.m., de longitud de onda $\lambda_{op} \sim 800$ nm, su frecuencia es $\omega_{op} \sim 380$ THz. Dado que la dinámica temporal de ambos campos es completamente diferente, resolveremos las ecuaciones relativas a la onda e.m. en una aproximación cuasiestática, en la cual consideramos que la modulación acústica a la función dieléctrica es mucho más lenta que la variación temporal del campo eléctrico del probe.

Bajo esta aproximación, introducimos la variable temporal τ , que describe la dinámica más rápida de la onda e.m. Esta suposición implica que el pulso probe reacciona a una función dieléctrica estática, modulada lentamente por una dinámica acústica caracterizada por un tiempo t .

Derivando de la manera usual la ecuación de onda de las ecuaciones de Maxwell y expresando las derivadas de los campos electromagnéticos en términos de τ , es posible obtener

$$\nabla^2 E = \frac{1}{c^2} \partial_\tau^2 (\varepsilon E), \quad (1.56)$$

donde se consideró un medio no magnético lineal en ausencia de cargas y que $\delta\varepsilon$ es en la dirección de propagación, por lo que $\nabla\varepsilon \cdot E = 0$. Introduciendo la ecuación (1.54) y reordenando se obtiene

$$\nabla^2 E - \frac{\varepsilon_0}{c^2} \partial_\tau^2 E = \frac{1}{c^2} \partial_\tau^2 (\delta\varepsilon E) = \frac{\delta\varepsilon(t)}{c^2} \partial_\tau^2 E. \quad (1.57)$$

Como con la función dieléctrica, es posible aplicar perturbaciones y extender la solución del campo eléctrico en series. A primer orden, la solución para el campo

eléctrico del probe en la muestra es

$$E(z, \tau) = E_0(z, \tau) + E_1(z, \tau, \delta\varepsilon), \quad (1.58)$$

donde $E_0(z, \tau)$ representa el campo eléctrico a orden cero en ausencia de la perturbación a la función dieléctrica $\delta\varepsilon$ y da lugar a la reflectividad sin perturbar R_0 . Introduciendo la expresión (1.58) en (1.57) y reordenando tenemos

$$\nabla^2 E_0 - \frac{\varepsilon_0}{c^2} \partial_\tau^2 E_0 - \frac{\delta\varepsilon(t)}{c^2} \partial_\tau^2 E_0 + \nabla^2 E_1 - \frac{\varepsilon_0}{c^2} \partial_\tau^2 E_1 - \frac{\delta\varepsilon(t)}{c^2} \partial_\tau^2 E_1 = 0. \quad (1.59)$$

En esta expresión hemos considerado solamente los términos hasta primer orden en $\delta\varepsilon$, sin embargo, los primeros dos términos corresponden a la ecuación de onda para el campo $E_0(z, \tau)$, que, bajo esta aproximación, es cero en si misma y el término $\frac{\delta\varepsilon}{c^2} \partial_\tau^2 E_1$, de orden superior en E_1 y proporcional a $\delta\varepsilon$ puede ser también eliminado. Bajo estas consideraciones, la ecuación (1.59) se transforma en

$$\nabla^2 E_1 - \frac{\varepsilon_0}{c^2} \partial_\tau^2 E_1 = \frac{\delta\varepsilon(t)}{c^2} \partial_\tau^2 E_0, \quad (1.60)$$

que corresponde a una ecuación de onda para el campo eléctrico de primer orden, cuyo campo de orden cero junto con la perturbación acústica actúa como término fuente. Esta ecuación implica que E_1 tiene la misma dependencia temporal que E_0 , pero se encuentra modulada por el desplazamiento acústico a través de la función dieléctrica.

Es importante notar que ambas ecuaciones, la de onda acústica (1.21) y la del campo eléctrico (1.60), son similares en el caso homogéneo. El amortiguamiento acústico multiplica la derivada en tiempo, que en el caso e.m. es reemplazado por el índice de refracción, cuya componente compleja representa la absorción del campo eléctrico y es similar al caso acústico. Las autofunciones del campo eléctrico son matemáticamente similares a las del campo de desplazamiento acústico [ec.(1.29)]

$$\mathcal{E}_\kappa(z) = A_\kappa(z) e^{ik_\kappa(z)z} + B_\kappa(z) e^{-ik_\kappa(z)z}, \quad k_\kappa(z) \equiv \frac{\kappa}{c} n(z), \quad (1.61)$$

donde κ es el autovalor correspondiente y $n^2(z) \equiv \varepsilon_0(z)$ el índice de refracción complejo que, junto con $A_\kappa(z)$ y $B_\kappa(z)$, es constante en cada material.

Las condiciones de borde implican la continuidad de \mathcal{E}_κ en la interfase entre dos medios y cualquier campo particular E_1 puede expandirse como

$$E_1(z, \omega_{op}) = \sum_{\kappa} r_\kappa(\omega_{op}) \mathcal{E}_\kappa(z). \quad (1.62)$$

Al reemplazar la ecuación (1.62) en la ecuación (1.60) y aplicar la FT en su variable

τ , se obtiene

$$-\varepsilon_0(z) \sum_{\kappa} \kappa^2 r_{\kappa}(\omega_{op}) \mathcal{E}_{\kappa}(z) + \varepsilon_0(z) \omega_{op}^2 \sum_{\kappa} r_{\kappa}(\omega_{op}) \mathcal{E}_{\kappa}(z) = -\delta\varepsilon(z, t) \omega_{op}^2 E_0(z, \omega_{op}). \quad (1.63)$$

El campo eléctrico E_0 corresponde a un único modo de (1.61)

$$E_0(z', \omega_{op}) = A(z) e^{ik_{op}(z)z} + B(z) e^{-ik_{op}(z)z}, \quad (1.64)$$

y está determinado por la frecuencia angular ω_{op} del láser.

La solución general a la ecuación (1.63) se obtiene mediante el cálculo de la función de Green del sistema [79, 139]. Para el caso estudiado, heteroestructuras compuestas por capas de diferentes materiales, la solución es [79]

$$E_1(z, \omega_{op}, t) = \frac{i\omega_{op}}{2A_0c} e^{-ik_{op}z} \sum_{j=1}^N \int_0^{d_j} \delta\varepsilon(z_j, t) E_0^2(z_j, \omega_{op}) dz_j, \quad z < 0. \quad (1.65)$$

A_0 es el coeficiente de (1.64) en la región desde la cual incide el probe, es decir, $z < 0$ donde no existe medio elástico. Esta expresión representa la onda electromagnética reflejada por la muestra debido a la perturbación acústica y sólo es válida fuera de la muestra, en la región $z < 0$.

El coeficiente de reflexión es una magnitud compleja que acompaña a la onda electromagnética reflejada, es decir, a la que se propaga en dirección contraria a la muestra. Este coeficiente se encuentra normalizado por la amplitud de la onda electromagnética incidente en la muestra, es decir, el coeficiente de reflexión es $r_0 = B_0/A_0$, donde A_0 y B_0 representan las intensidades de los campos en la región $z < 0$. En el caso de la presencia de una perturbación acústica, r se transforma en

$$r(t) = \frac{B_0}{A_0} + \frac{i\omega_{op}}{2A_0c} \sum_{j=1}^N \int_0^{d_j} \delta\varepsilon(z_j, t) E_0^2(z_j, \omega_{op}) dz_j, \quad (1.66)$$

donde el sumando a la derecha es la expresión (1.65) evaluada en $z = 0$. Introduciendo la definición de $\delta\varepsilon(z_j, t)$ [ecuación (1.55)] con la ecuación (1.48) para $u(z, t)$ se obtiene

$$\begin{aligned} r(t) &= r_0 + \frac{i\omega_{op}}{2A_0c} \sum_{\lambda} \mathcal{F}_{\lambda} \mathcal{A}_{\lambda}(t) \overbrace{\sum_{j=1}^N \int_0^{d_j} p(z_j) \varepsilon_0^2(z_j) E_0^2(z_j, \omega_{op}) \partial_z u_{\lambda}(z_j) dz_j}^{\mathcal{P}_{\lambda}} \\ &= r_0 + \frac{i\omega_{op}}{2A_0c} \sum_{\lambda} \mathcal{F}_{\lambda} \mathcal{A}_{\lambda}(t) \mathcal{P}_{\lambda}. \end{aligned} \quad (1.67)$$

Llamaremos a la función \mathcal{P}_{λ} “función de detección fotoelástica”. La expresión final

muestra la dependencia del coeficiente de reflexión con la dinámica de los modos vibracionales coherentes presentes en la muestra. Un modo acústico λ es generado de modo coherente con una eficiencia \mathcal{F}_λ , su evolución temporal se encuentra en la función $\mathcal{A}_\lambda(t)$ y afecta la reflectividad de la muestra con un peso \mathcal{P}_λ . De este modo, y por medio de las distintas funciones presentadas en esta sección, es posible simular los experimentos de pump-probe a través de las distintas variables que caracterizan los distintos materiales que conforman las nanoestructuras en cuestión, así como de los parámetros propios de la estructura.

Finalmente, la reflectividad R de la muestra es la fracción de la potencia del haz incidente que es reflejada en la interfase entre dos medios. Dado que la potencia es proporcional al módulo cuadrado de los campos electromagnéticos, se obtiene $R = |r|^2$. La magnitud a la cual accedemos en este experimento es la variación de la reflectividad ΔR normalizada por la reflectividad en ausencia de modos vibracionales coherentes, es decir, R_0 . Bajo esta definición, dicha magnitud puede calcularse como

$$\frac{\Delta R(t)}{R_0} = \frac{|r(t)|^2 - |B_0|^2}{|B_0|^2} . \quad (1.68)$$

1.3. Conclusiones parciales del capítulo

En este capítulo se presentaron inicialmente los sistemas nanoestructurados estudiados en este trabajo. La descripción incluyó una reseña bibliográfica de las diferentes aplicaciones ya desarrolladas o potenciales, con las que se motiva el estudio de la dinámica vibracional en esta clase de sistemas. En cada caso se explicó por qué estos poseen un gran interés tecnológico en la actualidad.

Posteriormente, se presentaron los procesos que son la base de las distintas técnicas espectroscópicas utilizadas: la fotoluminiscencia, la dispersión Raman y la generación y detección de modos vibracionales coherentes por medio de pulsos láser ultracortos. Los experimentos de fotoluminiscencia permiten acceder a información relativa a los estados electrónicos que definen el gap semiconductor en esta clase de sistemas. La espectroscopía Raman permite estudiar desde el plano espectral los modos vibracionales de los sistemas estudiados, y la técnica de pump-probe, en cambio, permite el estudio de modos vibracionales coherentes desde el dominio temporal.

Por último, se desarrolló el modelo para explicar la técnica de pump-probe y por medio del cual es posible simular los experimentos.

En los capítulos siguientes se presentarán los resultados obtenidos al estudiar los distintos sistemas semiconductores nanoestructurados abordados en esta tesis.

Capítulo 2

Superredes semiconductoras

Las propiedades vibracionales de las superredes (SLs) han sido objeto de estudio ininterrumpido durante las últimas tres décadas y el caso particular de las SLs compuestas en base a materiales semiconductores III-V, como GaAs y AlAs, no son la excepción. La espectroscopía Raman resultó ser una técnica particularmente adecuada para acceder y caracterizar los diferentes estados fonónicos de esta clase de sistemas [7, 34]. En particular, los fonones ópticos en SLs semiconductoras dieron lugar a interesantes discusiones para comprender sus espectros de dispersión Raman así como sus reglas de selección asociadas [34, 125, 126, 140–146]. La dinámica de los fonones acústicos en este tipo de heteroestructuras también atrajo una atención significativa en el pasado [17, 34, 67, 123, 147–150], y despertó un renovado interés debido al desarrollo de la nanofonónica y el creciente interés en la generación de fonones acústicos de muy alta frecuencia en sistemas optomecánicos [96].

La dispersión Raman debida a vibraciones acústicas en heteroestructuras también ha sido objeto de muchas investigaciones, tanto desde el punto de vista experimental como desde el teórico. Las características principales del espectro acústico en las superredes son los modos acústicos replegados, asociados a una zona de Brillouin reducida que resulta de la periodicidad impuesta en la dirección de crecimiento [7, 34, 66, 151–153]. Probablemente debido a dificultades experimentales, la mayoría de estos estudios se han realizado con luz incidente y dispersada en la dirección de crecimiento epitaxial de las estructuras (retrodispersión y dispersión hacia el frente). Solo existen en la literatura muy pocos estudios a lo largo de geometrías de dispersión no convencionales. Estos fueron realizados principalmente observando fonones ópticos [68, 154–156] y solo algunos analizando los modos acústicos en el plano [67, 150], los cuales posibilitan el acceso a diferentes fonones replegados de muy altas frecuencias. Por otro lado, la interfase entre el GaAs y el AlAs presenta el mismo contraste de impedancia para las ondas acústicas y la luz [29], lo que implica que la *misma* estructura de GaAs/AlAs actúa como cavidad óptica o como guía de onda para la luz, puede funcionar con la

misma eficiencia como cavidad o guía de onda para fonones. De este modo, es posible imaginar estructuras que permitan la interacción entre fotones y fonones en grandes volúmenes de material, con potenciales aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.

En otro orden, los estudios de espectroscopía Raman resonante con estados confinados en las superredes permitieron caracterizar el acoplamiento de estos estados electrónicos con los modos vibracionales [157, 158]. Estos experimentos, en conjunto con el modelado de dicha interacción, permitieron alcanzar un entendimiento acabado del proceso de dispersión Raman [159–161]. Sin embargo, no existe en la literatura un estudio detallado que describa el proceso en el dominio temporal, caracterizando y modelando la generación coherente de modos vibracionales en resonancia con los estados electrónicos confinados.

Dedicaremos este capítulo a describir en profundidad las propiedades electrónicas y acústicas de las superredes semiconductoras, así como los aportes realizados por este trabajo a la comprensión de esta clase de sistemas. En la sección §2.1 describiremos brevemente la aparición de estados electrónicos confinados en las capas de estas estructuras y presentaremos los experimentos de fotoluminiscencia, donde se logran observar los efectos de la nueva disposición electrónica. La sección §2.2 presenta el estudio de la relación de dispersión de los modos acústicos en superredes, incluyendo la dispersión en el plano. Este análisis es fundamental para entender los modos accesibles en los experimentos de espectroscopía Raman en el plano, discutidos en la sección §2.3. Finalmente, en la sección §2.4 se estudia la generación resonante de fonones acústicos coherentes y su dinámica en el dominio temporal.

2.1. Estructura electrónica y confinamiento de electrones y huecos en superredes

La figura 2.1, presenta el cálculo de los diagramas de bandas electrónicas para los dos semiconductores, AlAs y GaAs. Las líneas punteadas indican el tope de la banda de valencia y el fondo de la banda de conducción de cada uno de los materiales. El gap semiconductor para el GaAs es $E_{GaAs} = 1,42$ eV (872 nm) y para el AlAs, $E_{AlAs} = 2,17$ eV (571 nm), ambos a temperatura ambiente [89, 162]. Supongamos ahora que excitamos un electrón, promoviéndolo de la banda de valencia a la banda de conducción. Por medio de interacciones con la red, tanto el electrón como el hueco relajan hacia el fondo de la banda de conducción y el tope de la banda de valencia, respectivamente. Para el GaAs, como puede observarse, el gap semiconductor se encuentra definido por el tope y el fondo de bandas electrónicas que se encuentran en el mismo punto del espacio recíproco en el punto Γ , lo que indica que el material posee gap directo. Para el AlAs, en cambio, los electrones se encontrarán en el punto X y los huecos en el punto

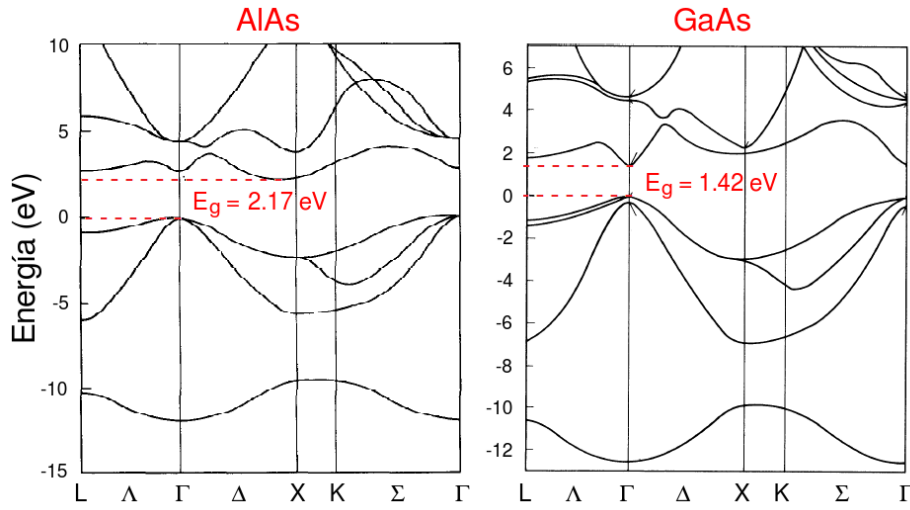


Figura 2.1: diagrama de bandas electrónicas para el AlAs y el GaAs en las direcciones de mayor simetría en la primera zona de Brillouin, obtenidos y adaptado de la referencia [164] y [165], respectivamente. Las líneas punteadas indican el fondo de la banda de conducción y el tope de la banda de valencia, mostrando el gap semiconductor de cada material.

Γ , por lo que el gap electrónico es indirecto.

Si observamos para el GaAs el punto Γ de la banda de valencia, encontramos que esta banda se encuentra formada por dos bandas diferentes, degeneradas en dicho punto del espacio recíproco. Una de las diferencias existentes entre estas dos bandas es que tienen distintas curvaturas en torno al punto degenerado, lo que conlleva a que los portadores en dichas bandas posean masas efectivas diferentes. La banda de mayor curvatura corresponde a la llamada banda de huecos pesados, y la de menor curvatura a la banda de huecos livianos (hh y lh respectivamente, del inglés *heavy hole* y *light hole*) [7, 163].

Para introducir el confinamiento de electrones y huecos en una superred, podemos ahora construir una estructura simple, el “pozo cuántico” (*quantum well*, QW), con AlAs y GaAs. En este caso, el potencial efectivo que presenta la estructura a los electrones y los huecos en la dirección de apilamiento z es el definido por el fondo de la banda de valencia y el tope de la banda de conducción, como se esquematiza en la figura 2.2. De este modo, si se introduce un electrón o un hueco en este potencial, ambas partículas relajarán y se encontrarán confinadas en el GaAs, donde su energía se verá modificada por el confinamiento cuántico.

Al estar confinado en una dimensión, el electrón se moverá en un sistema cuasi-bidimensional y su energía en el plano xy , perpendicular a la dirección de crecimiento, será aproximadamente la de una partícula libre [7, 163]. En la dirección de confinamiento, en cambio, existirán valores discretos de energía, formando subbandas que identificaremos con el índice n entero y la nombraremos $e^{\text{“}n\text{”}}$, como se indica en la figura 2.2.

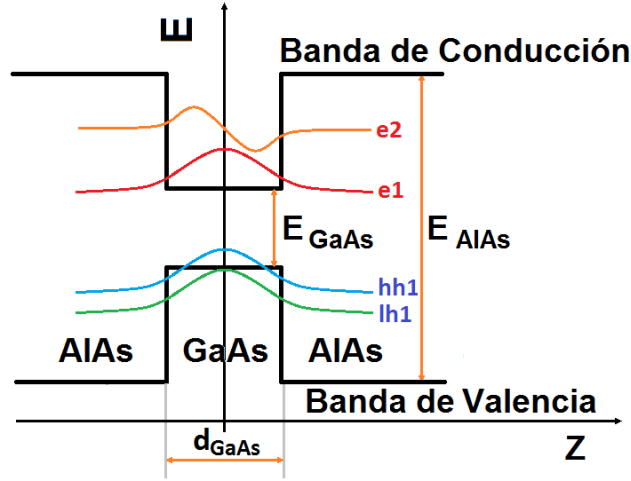


Figura 2.2: esquema del potencial efectivo que presenta un QW de AlAs-GaAs. Se representó de modo esquemático las funciones de onda envolvente de los primeros estados confinados para electrones, huecos pesados y huecos livianos.

Los huecos, que poseen masas efectivas diferentes y anteriormente se encontraban degenerados en el punto Γ , tienen ahora energía diferente, ya que la energía de confinamiento de una partícula en un pozo de potencial es función de su masa efectiva [7, 108, 163]. Al igual que para los electrones, los huecos forman subbandas que se identificarán con un índice m entero y son nombradas como hh “ m ” o lh “ m ” (figura 2.2).

La energía de los estados electrónicos confinados puede ser calculada utilizando la “aproximación de funciones de onda envolventes” [7, 163]. Esta aproximación separa la función de onda total de los electrones como combinación de funciones locales en cada átomo de la red y una función envolvente suave $\psi_n(z)$, la cual cumple con la ecuación de Schrödinger efectiva [7, 163]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*(z)} \left(\frac{d^2}{dz^2} + k_{\parallel}^2 \right) + V(z) \right] \Psi_n(z) = \varepsilon_n \Psi_n(z). \quad (2.1)$$

$m^*(z)$ es la masa efectiva del electrón o del hueco en la banda de conducción o de valencia respectivamente, n es el índice de la subbanda y V un potencial como el descrito en la figura 2.2. Si tratamos a los electrones y huecos como partículas libres en la dirección paralela a las interfaces, k_{\parallel} es el momento cristalino en el plano xy , donde la relación de dispersión para momentos pequeños es parabólica. ε_n es, entonces, la energía de confinamiento para la n -ésima subbanda. Para cada interfase, se deben imponer las condiciones de contorno

$$\begin{cases} \psi_n^a(z_i) = \psi_n^b(z_i) \\ \frac{1}{m_a^*} \frac{d\psi_n^a}{dz}(z_i) = \frac{1}{m_b^*} \frac{d\psi_n^b}{dz}(z_i), \end{cases} \quad (2.2)$$

donde los subíndices a y b representan los diferentes materiales de la heteroestructura y z_i es la posición de la interfase.

Las funciones de onda envolvente para huecos y electrones en el punto Γ pueden desarrollarse en funciones propagantes en la dirección de crecimiento de la superred, modelo que se denomina “Modelo de Ben Daniel-Duke” [163]. Para huecos, esto equivale a suponer que la función envolvente es construida con los estados cuánticos de una única banda parabólica.

A modo ilustrativo, se presentan los resultados obtenidos para un QW que posee masas m_a^* y m_b^* del mismo signo. Para un sistema de ejes como el mostrado en el esquema 2.2, los distintos estados confinados serán pares o impares respecto al centro del QW y tendrán la forma de una función tipo seno o coseno en el pozo cuántico y exponenciales decrecientes hacia fuera del pozo. Aplicando a esta propuesta de solución las condiciones de contorno (2.2), se obtienen ecuaciones implícitas cuyas raíces son la solución al problema planteado. Estas son

$$\begin{cases} \cos\left(\frac{k_a D}{2}\right) - \frac{m_b^* k_a}{m_a^* \kappa_a} \sin\left(\frac{k_a D}{2}\right) = 0 & \text{para estados pares y} \\ \cos\left(\frac{k_a D}{2}\right) + \frac{m_a^* \kappa_b}{m_b^* k_a} \sin\left(\frac{k_a D}{2}\right) = 0 & \text{para estados impares,} \end{cases} \quad (2.3)$$

donde k_a y κ_b se definen por las expresiones de la energía de la n -ésima subbanda

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m_a^*} (k_a^2 + k_{\parallel}^2), \quad (2.4)$$

y

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m_a^*} (k_{\parallel}^2 - \kappa_b^2) + V_0, \quad (2.5)$$

y V_0 es la altura de la barrera de potencial [163]. Sobre la figura 2.2 se presentan de modo esquemático la función de onda envolvente para los primeros estados confinados de electrones y huecos.

Una superred de AlAs/GaAs como las utilizadas puede ser interpretada como un conjunto periódico de pozos cuánticos. En este caso, debe tenerse en cuenta que, si las barreras de AlAs no son lo suficientemente anchas, una partícula confinada en uno de los pozos de GaAs podría atravesar el AlAs por efecto túnel. En este caso, no es correcto resolver cada pozo de potencial por separado ya que estos se encuentran acoplados. La interacción entre los distintos pozos abre cada uno de los niveles de energía en “minibandas” [7], con energías en torno a la energía original del nivel. Debido a que para las muestras utilizadas las barreras de AlAs son lo suficientemente anchas, no tendremos en cuenta el efecto de las minibandas y consideraremos que los N períodos de la muestra definen N pozos cuánticos no interactuantes.

La energía correspondiente al confinamiento de los electrones y huecos en pozos de potencial tiene fuertes implicancias en los experimentos de fotoluminiscencia en esta

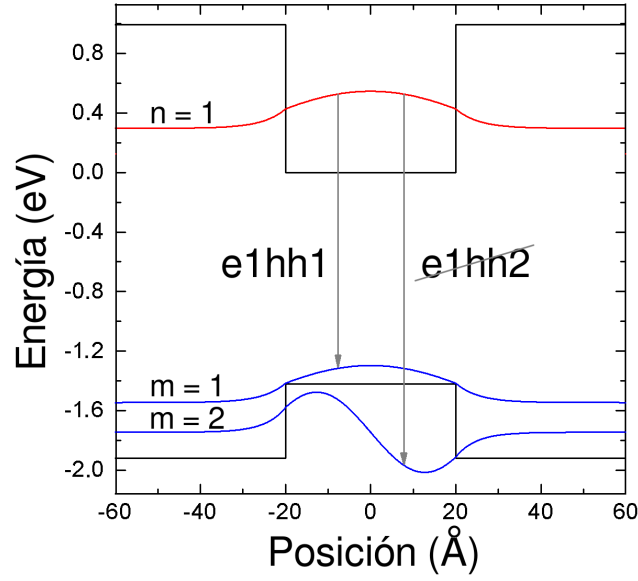


Figura 2.3: funciones de onda envolventes calculadas para electrones y huecos en un pozo cuántico de GaAs de 40 Å de espesor. La paridad de estas funciones prohíbe la transición e1hh2 al anularse la integral de solapamiento [ecuación (2.6)].

clase de sistemas. La energía de la primera transición electrónica en una superred define la energía de fotón para la cual la superred comienza a absorber la energía de la luz y se vuelve “opaca”, es decir, define el gap semiconductor de la heteroestructura. Para energías de fotón menores a dicha energía, el haz atraviesa el sistema *sin* interactuar, por lo que este es transparente.

Al excitar un electrón en un sistema como el descrito en la figura 2.2 es posible generar un par $e-h$ que, al igual que para un semiconductor masivo, relajaran hasta el fondo de la banda de conducción y el tope de la banda de valencia, respectivamente. En las superredes utilizadas, el fondo de la banda de valencia y el tope de la banda de conducción se encuentra en el GaAs, por lo que tanto los electrones como los huecos estarán confinados a lo largo de la dirección z en pozos de potencial cuadrado. Dado que los electrones y los huecos confinados se disponen en bandas discretas de energía, al momento de la recombinación, ésta ocurrirá desde aquellas bandas que se encuentran térmicamente pobladas. En este caso, la energía del fotón emitido es $\varepsilon_{enhm} \simeq \varepsilon_{en} + \varepsilon_{hm} + \varepsilon_a$, donde ε_{en} y ε_{hm} son las energías de confinamiento de los niveles de electrones n y de huecos (pesados o livianos) m , y ε_a la energía del gap semiconductor del GaAs. Denominaremos a esta transición como $e“n”h“m”$, por lo que la transición de menor energía, llamada $e1hh1$, será la que defina el gap semiconductor de la superred.

En esta descripción se desprecian dos efectos importantes; por un lado, el efecto de las minibandas y, por el otro, se considera que el nivel de excitación térmica es suficiente para apantallar los efectos excitónicos. Esta aproximación puede fallar, ya que al confinar los electrones y los huecos, éstos no solo se encuentran más cerca espacialmente sino que, además, se encuentran en sistemas cuasi-bidimensionales, donde la

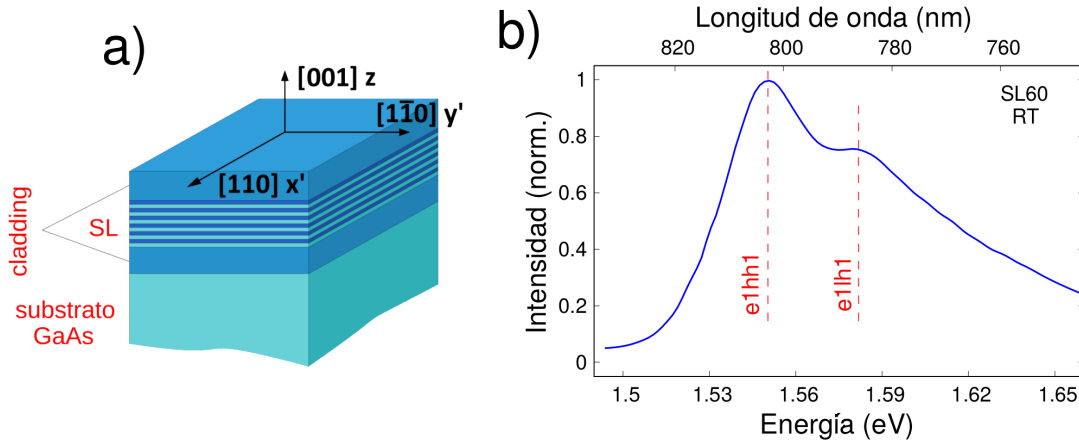


Figura 2.4: a) Esquema de la superred SL60 con capas de cladding, de modo que el sistema en su conjunto funciona como una guía de ondas óptica plana. Las direcciones x' e y' constituyen las direcciones de clivado natural del cristal. b) Espectro de fotoluminiscencia de la muestra SL60. Los dos picos indicados se corresponden con las transiciones $e1hh1$ y $e1lh1$.

energía de ligadura excitónica es notoriamente mayor [163].

Por último, no todas las transiciones entre estados confinados están permitidas. La recombinación, mediada por la interacción \mathcal{H}_{er} es proporcional a la integral de solapamiento entre la función envolvente del electrón y del hueco. Bajo una aproximación dipolar de la interacción \mathcal{H}_{er} y despreciando la dependencia en el plano de las funciones de onda envolvente, resulta [7, 163]

$$\langle \Psi_m^h | \mathcal{H}_{er} | \Psi_n^e \rangle \propto \int \Psi_m^{h*}(z) \Psi_n^e(z) dz. \quad (2.6)$$

De esta manera, la paridad de las funciones envolventes impone fuertes reglas de selección. Las transiciones deben conservar paridad y su probabilidad es mayor cuando se conserva el índice de banda, es decir, si $n = m$ [7], como se esquematiza en la figura 2.3.

El panel b) de la figura 2.4 presenta la medición de la fotoluminiscencia de la superred que nombraremos SL60, a temperatura ambiente (RT). Esta muestra se encuentra depositada sobre un sustrato de GaAs (001), como se observa en el esquema del panel a), y posee 100 períodos de capas nominalmente iguales de GaAs y AlAs de 59,1 Å de espesor. Como puede observarse, aun cuando una superred posee cientos de períodos, su espesor total en la dirección de crecimiento o dirección z es muy pequeño en relación a sus dimensiones en el plano de crecimiento o plano xy . Por esta razón, para facilitar la transmisión de luz a través del plano de crecimiento de esta muestra, la misma se encuentra entre capas de “recubrimiento” o de *cladding* de $\sim 1 \mu\text{m}$ de espesor de $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$ cuyo índice de refracción, menor al índice de refracción efectivo de la superred, permite que el sistema en su conjunto se comporte como una guía de onda

Tabla 2.1: dimensiones de las capas de la superred, masas efectivas utilizadas en el cálculo de la energía de los pozos cuánticos de GaAs, en unidades de la masa del electrón libre, y gap semiconductor de los materiales a 300 K [89].

	GaAs	AlAs
$d(\text{\AA})$	59,1	59,1
m_e^*	0,0635	0,150
m_{hh}^*	-0,350	-0,472
m_{lh}	-0,090	-0,185
gap (eV)	1,42	2,16

plana y evita que la luz se escape fuera del sistema. Esta configuración permite que la luz se encuentre confinada en la superred, que a la vez es el *core* de la guía de onda. El panel a) de la figura 2.4 presenta el sistema de coordenadas utilizado, donde las direcciones x' e y' coinciden con las direcciones cristalográficas $[110]$ y $[1\bar{1}0]$, ya que constituyen las direcciones de clivado natural del cristal.

Para la realización del experimento de fotoluminiscencia se utilizó el láser de Ar-Kr en su línea de emisión de 514,51 nm (2,41 eV), lo que permite excitar la muestra por encima del gap de los materiales que la componen. La medición se realizó utilizando un esquema de retrodispersión perpendicular al plano de crecimiento de la muestra con una potencia de incidencia del haz de 5 mW.

El espectro de fotoluminiscencia posee una estructura de picos que sugiere la existencia de distintos estados electrónicos desde los cuales ocurre el proceso de recombinación. El pico principal, ubicado a la energía más baja ($\sim 1,55$ eV), corresponde a la energía del gap semiconductor definido por la transición $e1hh1$ de la muestra. La distribución térmica de los electrones y huecos fotoexcitados logra poblar los estados correspondientes a una segunda transición, que se observa a mayor energía como un “hombro” del pico central.

La energía de los estados electrónicos confinados [líneas punteadas en la gráfica del panel b) de la figura 2.4] se calculó por medio de la aproximación de funciones envolventes. En este caso, se despreció la interacción entre pozos y se supuso que la energía de los estados confinados coincide con la energía de un único pozo de potencial. Las constantes propias de cada material utilizadas en el cálculo se presentan en la tabla 2.1. La energía correspondiente a la transición $e1hh1$ determinada por este cálculo resultó similar a la observada en el experimento de fotoluminiscencia e indican que el hombro observado a 1,58 eV es el correspondiente a la transición $e1lh1$. El buen acuerdo entre el cálculo y el experimento indica que las funciones envolventes decaen fuertemente en las barreras de AlAs y que los distintos pozos de potencial de la muestra pueden considerarse como independientes.

La interacción de la luz con las distintas bandas electrónicas depende fuertemente

de la constitución de las distintas bandas. Por ejemplo, las bandas hh y lh provienen de estados atómicos tipo p y pueden ser descritos como una combinación lineal de los estados atómicos $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$, $|p_z\rangle$ y los espinores de los huecos [166, 167]. De este modo, los estados correspondientes a los hh y lh tienen respectivamente la forma

$$\Psi_{hh} \propto \frac{-1}{\sqrt{2}} (|p_x\rangle \pm i|p_y\rangle) \quad (2.7)$$

y

$$\Psi_{lh} \propto \frac{-1}{\sqrt{6}} (|p_x\rangle \pm i|p_y\rangle) + \sqrt{\frac{2}{3}} |p_z\rangle. \quad (2.8)$$

Los estados correspondientes a los hh no poseen componente de p_z , mientras que los estados correspondientes a los lh poseen componentes de p en todas las direcciones. Por esta razón, si la luz incide en el material con polarización lineal en la dirección z , solo podrá acoplarse con estados lh , en cambio, si incide en las direcciones x o y , podrá acoplarse tanto con lh como con hh . Por esta razón, las superredes son fuertemente birrefringentes [166, 167].

En un pozo cuántico o una superred, donde los estados hh y lh no están degenerados, si la luz posee polarización en el plano xy , la energía a la que comenzará a absorber el sistema es la correspondiente a la transición $e1hh1$, en cambio, si posee polarización en z , comenzará a absorber a la energía de la transición $e1lh1$.

Debido a los distintos estados electrónicos que componen las bandas hh y lh , la luminiscencia proveniente de cada estado posee en este caso una dependencia con la polarización. Cuando se realiza espectroscopía resuelta en polarización es importante convenir una notación con la cual se identifique dichas consideraciones geométricas de forma rápida. A lo largo de este trabajo utilizaremos la “notación de Porto” [168], usual en espectroscopía Raman. De esta forma, $\hat{k}_{sc}(\hat{e}_{sc}, \hat{e}_{in})\hat{k}_{in}$ significa que la luz incide en dirección \hat{k}_{in} con polarización \hat{e}_{in} y es colectada en dirección \hat{k}_{sc} con polarización \hat{e}_{sc} [168]. De este modo, la geometría de retrodispersión normal a los planos de la muestra se denomina $z(x, x)\bar{z}$, donde \bar{z} identifica al sentido opuesto a z .

La figura 2.5 presenta, para las distintas polarizaciones de la luz incidente y colectada, los espectros de la fotoluminiscencia transmitida por la guía de onda, es decir, en un esquema de dispersión hacia el frente. La energía de excitación utilizada de 1,65 eV (~ 751 nm) fue provista por un láser de Ti:Za sintonizable, y es superior al gap semiconductor de la superred ($\sim 1,55$ eV o 800 nm), de modo que ésta no sea transparente. En la misma gráfica se incluye el espectro de fotoluminiscencia medido en retrodispersión y mostrado anteriormente en el panel b) de la figura 2.4. Si bien el dispositivo experimental utilizado es el mismo que se presentó en la figura 1.7 de la sección §1.2.1, debido a la necesidad de resolver la polarización del haz incidente y colectado, se incluyó la utilización de dos rotadores, uno de ellos utilizado para seleccionar la polarización

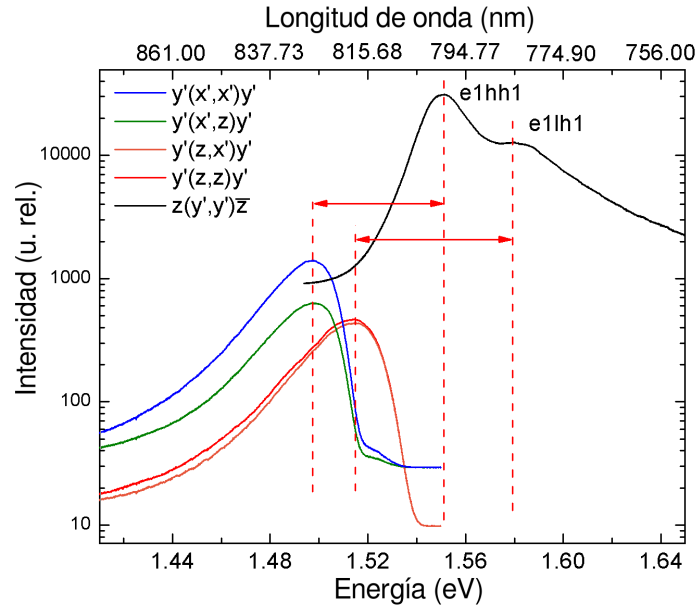


Figura 2.5: espectros de fotoluminiscencia transmitida en el plano para las distintas polarizaciones de la luz incidente y colectada en la muestra SL60. En la gráfica también se incluye la fotoluminiscencia medida en retrodispersión y mostrada anteriormente en el panel b) de la figura 2.4. Las líneas punteadas representan la posición de los máximos en la intensidad de las fotoluminiscencias medidas en el plano de la muestra y la posición de los estados $e1hh1$ y $e1lh1$ en la fotoluminiscencia medida en retrodispersión. La separación entre los máximos de las fotoluminiscencias medidas en el plano es aproximadamente similar a la separación entre los estados $e1hh1$ y $e1lh1$.

de la luz incidente en la muestra y el segundo para seleccionar la polarización de la luz colectada y analizada por el espectrómetro. Para poder ubicar la muestra y acoplarse adecuadamente con la superred, los experimentos fueron realizados incidiendo y colectando la luz por medio de objetivos de microscopio. La razón del corrimiento en los espectros de luminiscencia transmitida en el plano se corresponde con que los fotones emitidos desde estados de mayor energía tienen una mayor posibilidad de ser absorbidos. Aquellos fotones emitidos desde estados de menor energía, en cambio, pueden ser guiados a través de la guía de onda hasta atravesar la muestra y ser colectados.

Por otro lado, puede observarse que las mediciones de fotoluminiscencia en las que la colección se realiza con polarización en z poseen sus máximos a energías mayores respecto a las mediciones en las que se colecta con polarización en la dirección x' . Como los estados lh , con los que la luz puede acoplarse con polarización z , tienen mayor energía que los estados hh , con los que la luz puede acoplarse en x' , el pico de fotoluminiscencia de los fotones emitidos con polarización x' se encuentra a menor energía que el pico correspondiente a fotones emitidos con polarización en z . Por esta razón, puede observarse como la diferencia entre el corrimiento de los fotones emitidos con polarización z y los emitidos con polarización x' en la fotoluminiscencia transmitida es, aproximadamente, la diferencia de energías existentes entre las transiciones $e1hh1$ y $e1lh1$.

Finalmente, debe tenerse en cuenta que el ancho espectral de los picos de fotoluminiscencia no es el ancho homogéneo de *una* transición. En una muestra real, la existencia de defectos de algunas capas atómicas en torno a la interfase entre los materiales que forman la superred modifica la energía de cada uno de los pozos, haciendo que los fotones emitidos tengan una distribución en energía más ancha y, por consiguiente, se ensanchen los picos de la fotoluminiscencia. Este ensanchamiento se conoce bajo el nombre de ensanchamiento inhomogéneo [7].

2.2. Modos vibracionales acústicos en superredes

La figura 2.6 presenta para el GaAs y el AlAs la relación de dispersión fonónica en las direcciones de mayor simetría. Ambos materiales poseen estructuras cristalinas del tipo zinc-blenda, con dos átomos por celda unidad y presentando, por lo tanto, tres modos acústicos de baja energía y frecuencia cero para vector de onda $q \rightarrow 0$ y tres modos ópticos de alta energía. Las curvas continuas se corresponden con el cálculo teórico, mientras que para el GaAs los puntos negros se corresponden con resultados experimentales [169]. Como puede observarse, los modos vibracionales acústicos se extienden para ambos materiales en frecuencias entre 0 y $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$, es decir que la energía de los modos acústicos se superpone. De esta forma, en una heteroestructura periódica de ambos materiales, una vibración con energía en el rango acústico de uno de los materiales posee estados permitidos en el otro, pudiendo generarse un modo efectivo capaz de propagarse. Los modos ópticos, en cambio, se extienden para el GaAs entre los ~ 250 y $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$, y para el AlAs entre los ~ 350 y $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ (figura 2.6), es decir que estas bandas *no* se superponen energéticamente. Es por esto que, en una superred, una perturbación con energía en el rango óptico se encuentra confinada en el material en el cual fue generada [7, 34]. En esta sección, nos centraremos en los modos vibracionales acústicos de una superred, es decir, aquellos modos que pueden propagarse de modo efectivo a lo largo de la heteroestructura.

El comportamiento vibracional acústico de una superred fue introducido originalmente por Rytov [151], quien derivó la relación de dispersión fonónica en la dirección de apilamiento haciendo uso de la mecánica del continuo para un sistema infinito. Estos cálculos fueron refinados progresivamente para introducir la correcta descripción de los estados fonónicos replegados en el centro y borde de zona [34, 66, 152, 153], así como la rotura de la degeneración en el cruce de las bandas transversales y longitudinales acústicas [147]. Finalmente, la introducción de cálculos *ab initio* en superredes infinitas de períodos muy cortos, de solo algunos átomos, permitió obtener la relación de dispersión de los modos vibracionales acústicos incluso en el plano, logrando un buen acuerdo con diversos resultados experimentales [67, 156]. Sin embargo, y debido al tiempo computacional necesario, estos cálculos *ab initio* no se extendieron para sistemas de gran

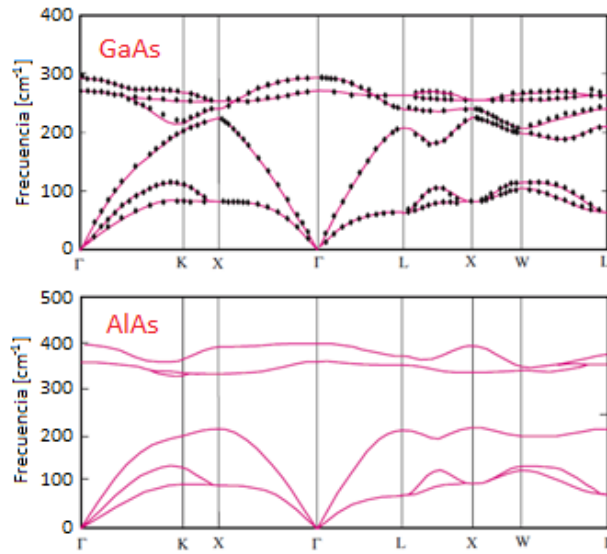


Figura 2.6: relación de dispersión de fonones en GaAs (superior) y AlAs (inferior) en las direcciones de mayor simetría de la primera zona de Brillouin. Las curvas fueron calculadas a partir de primeros principios y fueron extraídas y adaptadas de la referencia [169].

cantidad de átomos por período.

A lo largo de este trabajo se estudian, por medio de espectroscopía Raman en geometrías no convencionales, modos vibracionales con momento fuera de la dirección de crecimiento, por lo que se hizo necesario desarrollar un método que permitiera el cálculo de la dispersión de fonones acústicos en estas direcciones. Debido a que las muestras utilizadas poseen períodos largos, con una gran cantidad de átomos en la supercelda unidad, se descartó el uso de cálculos del tipo *ab initio*. La mecánica del continuo, con tiempos de cálculo relativamente cortos, es entonces más apropiada, aunque supone una dispersión lineal para las ramas acústicas de menor energía, lo que es correcto solo en cercanías del centro de la zona Brillouin. Esta aproximación es válida para nuestro interés, ya que el máximo vector de onda accesible en experimentos Raman es pequeño en relación al borde de la primera zona de Brillouin de cualquiera de los materiales que componen la superred ¹.

El comportamiento dinámico del desplazamiento acústico $\vec{u}(\vec{x})$ puede ser obtenido en la mecánica del continuo por medio de la ecuación de ondas, expresada en la ecuación de Christoffel [150, 170, 171]

$$\sum_{ij} [M_{ij} - \rho \omega^2 \delta_{ij}] s_j = 0, \quad (2.9)$$

donde ρ es la densidad del material en que se propaga la onda y ω la frecuencia angular

¹Por ejemplo, para el GaAs, cuyo índice de refracción es 3,6 [89], el máximo vector de onda accesible en un experimento de espectroscopía Raman a 800 nm es $q = 2k = 56,55 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$, mucho menor que el borde de la primera zona de Brillouin $\pi/a_a = 5556,9 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$, donde $a_a = 5,6533 \text{ \AA}$ es el parámetro de red del GaAs [89].

correspondiente a ondas planas con vector de onda \vec{q} y polarización \hat{s} . M_{ij} es la matriz de Christoffel,

$$M_{ij} = \sum_{nm} q_n C_{inmj} q_m \quad (2.10)$$

y C_{inmj} es el tensor de rigidez (*stiffness tensor*) del material [170, 171]. La relación de dispersión de los modos vibracionales se convierte entonces en un problema de autovalores que puede ser resuelto para un fonón arbitrario con vector de onda \vec{q} , siendo s_j la j -ésima componente del versor de polarización acústica \hat{s} .

Debido a la diferencia de impedancia acústica (Z) entre materiales, un fonón propagándose en un material es parcialmente reflejado y transmitido en la interfase con el otro material que compone la superred. Por esta razón, construimos la solución para el desplazamiento acústico como ondas planas propagándose en dirección opuesta en el eje z y una onda viajera en el plano. Por simplicidad, y dado que la dirección x es equivalente a la y , supondremos un vector de onda $\vec{q} = (q_x, 0, q_z)$ y, por lo tanto, el desplazamiento acústico es

$$u_j(x, z) = A_j^{(a,b)} \exp[i(q_x x + q_z z)] + B_j^{(a,b)} \exp[i(q_x x - q_z z)], \quad (2.11)$$

donde j representa la dirección del desplazamiento acústico y a/b indica los diferentes materiales; en nuestro caso GaAs y AlAs, respectivamente.

Teniendo en cuenta que la estructura zinc-blenda posee una simetría cúbica y haciendo uso de la notación de Voigt² para la representación del tensor de rigidez [121, 172], es posible introducir la solución (2.11) en la ecuación (2.10), obteniéndose el siguiente sistema de ecuaciones en cada material

$$\begin{cases} \rho^{(a,b)} \omega^2 u_x = C_{11}^{(a,b)} q_x^2 u_x + C_{12}^{(a,b)} q_x q_z u_z + C_{44}^{(a,b)} (q_x q_z u_z + q_z^2 u_x), \\ \rho^{(a,b)} \omega^2 u_y = C_{44}^{(a,b)} (q_x^2 + q_z^2) u_y, \\ \rho^{(a,b)} \omega^2 u_z = C_{11}^{(a,b)} q_z^2 u_z + C_{12}^{(a,b)} q_x q_z u_x + C_{44}^{(a,b)} (q_x q_z u_x + q_x^2 u_z). \end{cases} \quad (2.12)$$

Este sistema de ecuaciones describe los tres modos normales del sistema en cada material, donde u_z y u_x se encuentran acoplados, lo que implica dos modos acústicos transverso-longitudinales que llamaremos TLA_{1,2}, y un modo transversal acústico TA puro para u_y . Para este último modo, q_z , q_x y ω cumplen la ecuación

$$C_{44}^{(a,b)} (q_x^2 + q_z^2) = \rho^{(a,b)} \omega^2. \quad (2.13)$$

La ecuación (2.12) para u_x y u_z da lugar a una ecuación cuártica en q_z para los

²La notación de Voigt utilizada para los tensores de cuarto orden propone el cambio de la representación T_{ijkl} a T_{mn} , donde $m = i$ si $i = j$, si no, $m = 9 - i - j$. De manera análoga para n , $n = k$ si $k = l$, si no, $n = 9 - k - l$.

modos TLA_{1,2}, cuya solución es la relación entre q_z , q_x y ω en esos modos,

$$\begin{aligned} & q_z^4 C_{11}^{(a,b)} C_{44}^{(a,b)} \\ & + q_z^2 \left\{ q_x^2 \left[\left(C_{11}^{(a,b)} \right)^2 + \left(C_{44}^{(a,b)} \right)^2 - \left(C_{44}^{(a,b)} + C_{12}^{(a,b)} \right)^2 \right] - \rho^{(a,b)} \omega^2 \left(C_{44}^{(a,b)} + C_{11}^{(a,b)} \right) \right\} \\ & + q_x^4 C_{11}^{(a,b)} C_{44}^{(a,b)} - q_x^2 \rho^{(a,b)} \omega^2 \left(C_{11}^{(a,b)} + C_{44}^{(a,b)} \right) + \left(\rho^{(a,b)} \right)^2 \omega^4 = 0. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Como puede observarse, el caso particular $q_x = 0$ desacopla los modos TLA y, como resultado, para modos acústicos propagándose a lo largo de la dirección z , las ecuaciones (2.13) y (2.14) toman la forma

$$C_{44}^{(a,b)} q_z^2 = \rho^{(a,b)} \omega^2, \quad (2.15)$$

dando origen a modos TA con desplazamiento acústico u_x o u_y , y

$$C_{11}^{(a,b)} q_z^2 = \rho^{(a,b)} \omega^2, \quad (2.16)$$

que da origen a un modo LA con desplazamiento u_z .

La velocidad de grupo de un modo acústico se corresponde con la pendiente de su curva de dispersión [7, 34], por lo que para un modo TA en dirección z se tiene

$$v_{TA}^{(a,b)} = \sqrt{\frac{C_{44}^{(a,b)}}{\rho^{(a,b)}}}, \quad (2.17)$$

y para un modo LA

$$v_{LA}^{(a,b)} = \sqrt{\frac{C_{11}^{(a,b)}}{\rho^{(a,b)}}}. \quad (2.18)$$

Para obtener la relación de dispersión de la superred es necesario introducir para cada dirección las condiciones de contorno del problema, comenzando con la continuidad de \vec{u} en la interfase entre GaAs y AlAs y su periodicidad, descrita por las condiciones de Bloch. Es importante notar en este punto que las condiciones de Bloch implican condiciones periódicas de contorno, propias de sistemas infinitos en este caso, superredes infinitas. Las condiciones de contorno para \vec{u} son entonces

$$\begin{cases} u_j^a(\vec{q}, d_a) = u_j^b(\vec{q}, 0), \\ u_j^a(\vec{q}, 0) e^{iQd_{SL}} = u_j^b(\vec{q}, d_b), \end{cases} \quad (2.19)$$

donde d_a y d_b son los anchos de cada material y se corresponden con la variable espacial z_m interna a cada capa como $z_m \in [0, d_m]$, donde m es el material, $d_{SL} = d_a + d_b$ es el

período de la superred y Q un vector de la red recíproca del sistema.

La generalización de la ley de Hooke a tres dimensiones

$$\sigma_{ij} = \sum_{nm} C_{ijnm} \eta_{nm} \quad (2.20)$$

relaciona el *stress* o tensión (σ_{ij}) y el *strain* o deformación ($\eta_{nm} = \partial_n u_m$) en el régimen elástico y provee, a través de la continuidad de la tensión y su condición de Bloch, las seis ecuaciones restantes necesarias. Solo la tensión normal y la tensión de corte o cizalla (*shear stress*) para x e y son conservadas [7, 170, 171], lo que implica

$$\begin{cases} \sigma_{jz}^a(\vec{q}, d_a) = \sigma_{jz}^b(\vec{q}, 0), \\ \sigma_{jz}^a(\vec{q}, 0) e^{iQd_{SL}} = \sigma_{jz}^b(\vec{q}, d_b). \end{cases} \quad (2.21)$$

La continuidad del desplazamiento acústico junto con la continuidad de la tensión normal y la tensión de corte para x e y , expresada en las ecuaciones (2.19) y (2.21), aplicada a los modos descritos por las ecuaciones (2.13) y (2.14) componen un sistema de doce ecuaciones homogéneas. De este sistema, las ecuaciones relativas al modo TA con desplazamiento acústico en la dirección y forman una submatriz de 4×4 . Las ecuaciones restantes conforman una matriz de 8×8 para los modos TLA_{1,2} con desplazamiento acústico combinado en las direcciones x e y . El determinante secular de estas submatrices da lugar a la relación de dispersión para los modos acústicos de la superred, presentada en la figura 2.7. El cálculo fue realizado para la muestra SL60 y los parámetros utilizados, correspondientes a los materiales que componen la muestra, se encuentran en la tabla 2.2. En la figura, el vector de onda q_x se muestra normalizado por su valor en el borde de la primera zona de Brillouin, que en la dirección x es calculado a través del promedio ponderado \bar{a} de los parámetros de red del GaAs y el AlAs, es decir $q_{x(max)} = \pi/\bar{a}$. En la figura 2.7 solo se representa la zona central de la relación de dispersión en esta dirección (15 % de la primera zona de Brillouin).

Si en las ecuaciones (2.19) y (2.21) introducimos las ecuaciones (2.15) y (2.16) para $q_x = 0$, en lugar de las ecuaciones (2.13) y (2.14), las doce ecuaciones homogéneas resultantes pueden separarse en tres submatrices de 4×4 . Cada una de estas matrices da lugar a la conocida relación de dispersión para una superred propuesta por Rytov [66, 151–153]. En esta dirección, los modos TLA₁ y TLA₂ no poseen un desplazamiento acústico que mezcla las direcciones x y z sino que se encuentran desacoplados, convirtiéndose en un modo longitudinal LA y uno transversal TA. Por otro lado, los modos con desplazamiento acústico en x e y se encuentran degenerados en esta dirección, formando dos posibles modos TA con la misma dispersión. En la figura 2.7, el vector de onda q_z se encuentra normalizado por su valor al borde de la zona de Brillouin en la dirección z , es decir, $q_{z(max)} = \pi/d_{SL}$. Como el tamaño de la supercelda unidad

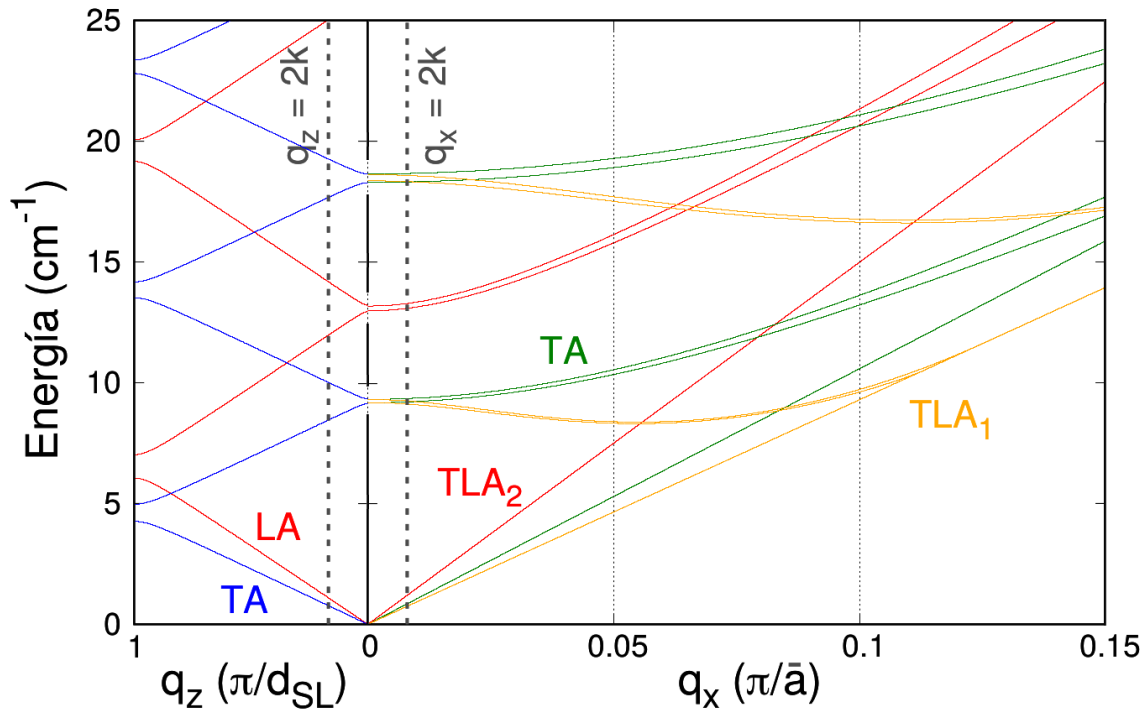


Figura 2.7: relación de dispersión de los fonones acústicos para \vec{q} en dirección z (izquierda) y \vec{q} en dirección x (derecha). Los modos TA se encuentran degenerados para \vec{q} en dirección z (curva en azul) mientras que solo un modo TA puro, con desplazamiento acústico en la dirección y , existe para \vec{q} en la dirección x (curva verde). Los modos TLA₁ y TLA₂ son modos transverso-longitudinales con desplazamiento acústico en x y z .

es mucho mayor que el parámetro de red medio de los materiales ($d_{SL} \simeq 20 \times \bar{a}$), la distancia del centro de zona al borde de zona en la dirección z es mucho menor ($20 \times \pi/d_{SL} \simeq \pi/\bar{a}$). Es por esta razón que se denomina “minizona de Brillouin” a la primera zona de Brillouin de una superred en la dirección z .

Los modos cercanos al centro de zona poseen polarizaciones en las direcciones de los versores cartesianos y son aproximadamente no dispersivos si $q_z = 0$ y $q_x \rightarrow 0$. Al incrementar la magnitud de q_x , la mezcla entre uno de los modos TA y el LA forma los modos TLA₁ y TLA₂ a lo largo de la dirección x . Al incrementar la magnitud de q_x cada rama “replegada” acústica (*folded acoustic phonons*) tiende a la dispersión lineal del modo acústico de menor energía.

En la figura 2.7 se marca, con línea negra punteada vertical, el máximo vector de onda accesible en experimentos de espectroscopía Raman para cada una de las direcciones en las que se calculó la relación de dispersión. Como se explicó anteriormente [sección §1.2.2, panel b) de la figura 1.8], dicho vector de onda equivale, aproximadamente, a dos veces el vector de onda del haz incidente ($q \simeq 2k$).

Si nos concentramos ahora en la dirección z , donde la relación de dispersión corresponde al modelo de Rytov y presenta una expresión más simple que si $q_x \neq 0$, para un

Tabla 2.2: parámetros acústicos de los materiales utilizados en el cálculo de la relación de dispersión de fonones para la muestra SL60

	GaAs [89, 173]	AlAs [89, 174]	
a (Å)	5.6533	5.6611	$\bar{a} = 5,6572$ Å
ρ (g/cm ³)	5.317	3.760	
C_{11} ($\times 10^{11}$ dyn/cm ²)	11.9	12.02	
C_{12} ($\times 10^{11}$ dyn/cm ²)	5.34	5.70	
C_{44} ($\times 10^{11}$ dyn/cm ²)	5.96	5.99	
d (Å)	59	59	$d_{SL} = 118$ Å

modo LA/TA resulta [34, 66, 151–153]

$$\cos(q_z d_{SL}) = \cos\left(\frac{\omega d_{SL}}{v_{(LA/TA)}^{ef}}\right) - \frac{\epsilon_{(LA/TA)}^2}{2} \sin\left(\frac{\omega d_a}{v_{(LA/TA)}^a}\right) \sin\left(\frac{\omega d_b}{v_{(LA/TA)}^b}\right), \quad (2.22)$$

con

$$\epsilon_{(LA/TA)} = \frac{\rho^b v_{(LA/TA)}^b - \rho^a v_{(LA/TA)}^a}{\left(\rho^a v_{(LA/TA)}^a \rho^b v_{(LA/TA)}^b\right)^{1/2}}, \quad (2.23)$$

y

$$v_{(LA/TA)}^{ef} = d_{SL} \left(\frac{d_a}{v_{(LA/TA)}^a} + \frac{d_b}{v_{(LA/TA)}^b} \right)^{-1}. \quad (2.24)$$

El término proporcional a $\epsilon_{(LA/TA)}$ describe la modulación acústica a través de la diferencia de impedancias acústicas $\rho^{(a,b)} v^{(a,b)}$. Para superredes construidas con materiales tipo III-V, $\epsilon_{(LA/TA)}^2/2 \sim 10^{-2}$. Despreciando dicho término, se obtiene la relación de dispersión lineal [34]

$$q_z d_{SL} = \pm \omega \left(\frac{d_a}{v_{(LA/TA)}^a} + \frac{d_b}{v_{(LA/TA)}^b} \right) + 2\nu\pi, \quad \text{con } \nu = 0, \pm 1, \pm 2... \quad (2.25)$$

donde cada rama acústica es numerada según el índice ν .

Si consideramos ahora el término dependiente de $\epsilon_{(LA/TA)}$, obtenemos que su influencia principalmente se observa en torno al centro y borde de zona, donde la degeneración en la relación de dispersión se rompe formando minigaps de energía prohibida, como se muestra en la figura 2.7. No todos los minigaps de frecuencias prohibidas poseen la misma amplitud, sino que pueden modificarse para un mismo valor de período d_{SL} variando la relación entre d_a y d_b [34]. Fuera del centro y el borde de zona, si $\epsilon_{(LA/TA)}$ es pequeño, la relación de dispersión tiene una pendiente igual a la velocidad efectiva $v_{(LA/TA)}^{ef}$, correspondiente a la velocidad de “tránsito” a través de la superred.

Finalmente, cuando expresamos las ondas acústicas como ondas planas, obtenemos que los autovalores del campo de desplazamiento son funciones sinusoidales en las capas

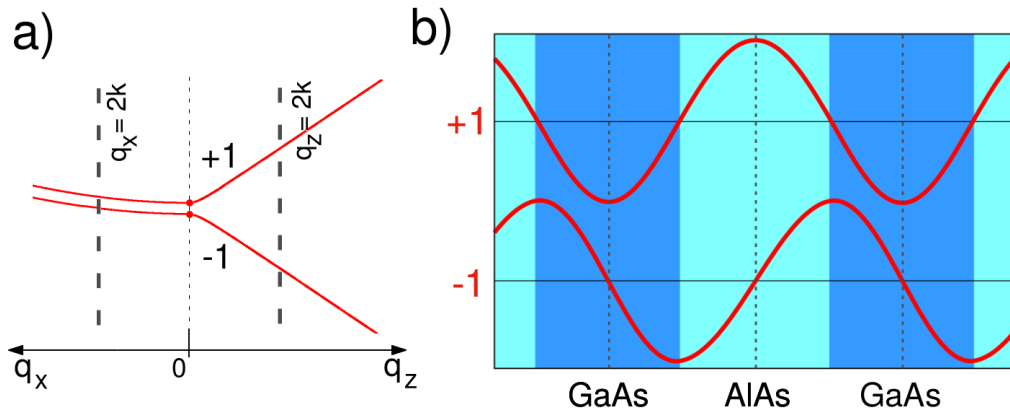


Figura 2.8: a) Detalle de la relación de dispersión en torno al centro de zona para los modos LA de la muestra SL60, donde se muestra el primer minigap definido por las ramas -1 y +1. b) Desplazamiento acústico de los modos LA a cada lado del primer minigap en centro de zona ($q_x = q_z = 0$) donde se observa que uno de ellos presenta simetría par respecto de las reflexiones en los planos que bisecan las capas, mientras que el otro presenta simetría impar.

de GaAs y AlAs. Los modos con vector de onda en centro de zona presentan simetrías bien definidas y poseen la misma periodicidad de la superred. De los dos modos a cada lado de un minigap, uno de ellos muestra un campo de desplazamiento con simetría par respecto de las reflexiones en los planos que bisecan las capas mientras que el otro, en cambio, presenta simetría impar [34]. El panel a) de la figura 2.8 presenta un detalle de la relación de dispersión de los modos LA en torno al centro de zona para la muestra SL60. Cada rama acústica en dirección z es identificada por medio del índice ν de la ecuación (2.25). De este modo, el primer minigap es definido por las ramas -1 y +1. El panel b) muestra el cálculo del campo de desplazamiento LA a ambos lados del primer minigap en centro de zona ($q_x = q_z = 0$), donde se observa claramente la diferencia de simetría entre estos modos. Por otro lado, debe tenerse en cuenta que un modo que es par(impar) en centro de zona, cambia su paridad de forma continua al cambiar el valor de q_z a lo largo de la minizona de Brillouin y se vuelve impar(par) en borde de zona. En centro de zona, solo uno de los modos, en este caso el -1, posee un desplazamiento acústico que implica una variación efectiva del volumen de las capas de GaAs y AlAs, ya que el modo con la paridad opuesta posee nodos en la interfase entre estos materiales.

Esta última observación en relación a la paridad de los modos en centro de zona tiene importantes implicancias respecto a los modos accesibles en una superred. Los efectos relativos a esta simetría, tanto en espectroscopía Raman como en la generación de fonones coherentes por medio de la técnica de pump-probe, serán tratados para cada caso particular en las secciones respectivas.

2.3. Espectroscopía Raman en superredes

En esta sección, nos centraremos en los resultados obtenidos al realizar experimentos de espectroscopía Raman en distintas configuraciones experimentales. Inicialmente introduciremos la metodología de trabajo, presentando la geometría de retrodispersión normal a los planos de la superred. Este esquema es el utilizado comúnmente en la espectroscopía Raman debido a su relativa simplicidad experimental, a la vez que mostró ser eficiente en la caracterización de los modos acústicos de los sistemas estudiados [7, 34]. Posteriormente, presentaremos los experimentos en geometrías menos convencionales, donde la luz incide sobre la muestra y/o es colectada en la dirección paralela al plano de crecimiento (plano $x'y'$). De este modo, se acceden a modos vibracionales cuyos vectores de onda poseen componentes en dicho plano.

Todos los experimentos de espectroscopía Raman se realizaron sobre la muestra SL60 la cual, al disponer de la estructura de guía de onda, permite transmitir luz en el plano de la SL. El experimento de fotoluminiscencia presentado en la sección §2.1 (figura 2.4) ubica el gap semiconductor de esta muestra en torno a los 1,55 eV. Por esta razón, los experimentos de espectroscopía Raman presentados se realizaron para energías del láser en torno a estos valores. La energía de excitación fue provista por un láser de Ti:Za sintonizable, cuyo haz fue filtrado por medio de una red de difracción en la configuración de Littrow para eliminar, de este modo, la luminiscencia residual del cristal de Ti:Za. Al igual que para los experimentos de fotoluminiscencia transmitida en el plano, se utilizaron objetivos de microscopio para acoplarse adecuadamente con la superred. A esta clase de experimentos se la denomina micro-Raman, y fue utilizada aun para los experimentos de retrodispersión normal a los planos de la SL; si bien no es necesario el uso de objetivos en esta en esta configuración, se logró de esta manera comparar los espectros medidos en las diferentes configuraciones utilizadas.

2.3.1. Espectroscopía Raman en geometría de retrodispersión normal al plano de la superred

La geometría de retrodispersión normal al plano de la muestra consiste en hacer incidir el haz del láser en dirección perpendicular a los planos de crecimiento de las muestras y colectar la luz retrodispersada por la superred. Utilizando la notación de Porto, esta geometría es $z(x, x)\bar{z}$. El panel a) de la figura 2.9 muestra un esquema de dicha configuración donde la luz incide y es colectada por medio de un objetivo, y donde puede observarse el vector de onda de la luz incidente k_{in} en dirección hacia la muestra y el vector de onda de la luz dispersada k_{sc} en dirección opuesta. El vector de onda de los modos acústicos accesibles a esta geometría es, según la ecuación (1.13), $\vec{q} \simeq 2k\hat{z}$. La magnitud del vector de onda del fonón dependerá, entonces, del índice de

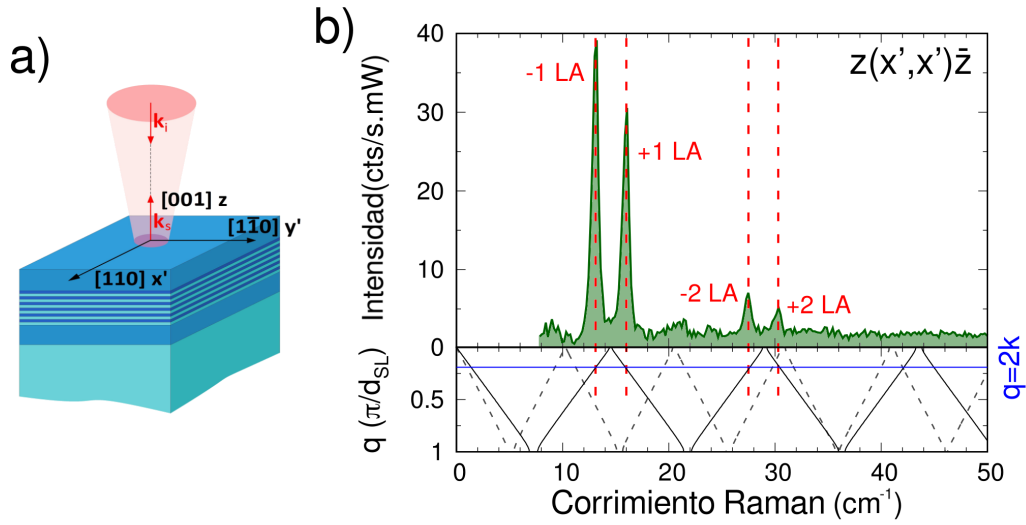


Figura 2.9: a) Esquema de la geometría de retrodispersión normal al plano de crecimiento de la muestra. b) Superior: espectro Raman de la muestra SL60 en geometría de retrodispersión normal al plano de crecimiento. Inferior: cálculo de la dispersión de fonones TA (línea gris punteada) y LA (línea negra) para la muestra SL60. La intersección de las líneas punteadas rojas con la línea azul ($q = 2k$) muestra la conservación del vector de onda en el experimento.

refracción efectivo de la superred n_{SL} en esta dirección.

Una forma de aproximar el índice de refracción de la superred en la dirección z , siendo d_{SL} menor que la longitud de onda de la luz λ_{op} dentro de la muestra, consiste en suponer que, al atravesar la luz las diferentes capas de la muestra, esta se comporta como si atravesara un material con una permitividad dieléctrica efectiva ε_{SL} . Esta permitividad dieléctrica efectiva se considera igual al promedio ponderado de las permitividades dieléctricas de cada material ε_a y ε_b , esto es [7]

$$\varepsilon_{SL} = \frac{\varepsilon_a d_a + \varepsilon_b d_b}{d_{SL}}. \quad (2.26)$$

Como para estos materiales la permitividad magnética es uno, se tiene para el índice de refracción n_{SL}

$$n_{SL} = \sqrt{\varepsilon_{SL}} = \sqrt{\frac{n_a^2 d_a + n_b^2 d_b}{d_{SL}}}, \quad (2.27)$$

donde $n_a = 3,61$ y $n_b = 3,02$ son los índices de refracción del GaAs y el AlAs, respectivamente, a 900 nm y 300 K [89, 162]. Debe tenerse en cuenta que en cercanías de un estado confinado de una superred, esta aproximación no es estrictamente válida [159]. Para la superred SL60 se obtuvo, por medio de las ecuaciones (2.26) y (2.27), un índice de refracción $n_{SL} = 3,32$.

El panel b) de la figura 2.9 muestra el espectro de dispersión Raman para la geometría $z(x', x')\bar{z}$ y la dispersión de fonones LA (línea negra continua) y TA (línea punteada gris). Para esta medición, la energía del láser es de 1,54 eV, en torno a la resonancia con

la transición $e1hh1$ para, de este modo, incrementar la señal. Cada uno de los picos se encuentra nombrado en relación al índice ν de la ecuación (2.25) y la extensión de la posición de los picos sobre la relación de dispersión (línea punteada roja), muestra que solo es posible observar los modos LA, ya que no se observan picos en las posiciones correspondientes a modos TA [7]. El valor de q obtenido de la posición de los modos de un mismo minigap implica un índice de refracción de 3,4, algo superior al obtenido por medio de la aproximación (2.27). Los modos correspondientes a $\nu = 0$ se denominan “modos de Brillouin” y se encuentran sobre la rama acústica sin replegar. El fonón LA de Brillouin también es accesible a esta geometría; sin embargo, y debido a su baja energía que lo ubica muy cerca de la energía del láser (0 cm^{-1}), su observación se encuentra limitada experimentalmente.

Por medio del análisis de los tensores Raman correspondientes a esta geometría es posible comprobar, a través de la ecuación (1.14), si los modos accesibles son los observados en el experimento. En esta geometría, los tensores Raman describen modos acústicos propagándose en dirección z , con las tres polarizaciones posibles. Para superredes, cuyo grupo puntual es D_{2d} [121, 172], los tensores Raman en el sistema de referencia x, y, z son [34, 68]

$$\mathcal{R}_{100}^{[001]} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & p_{1313} \\ 0 & 0 & 0 \\ p_{1313} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.28)$$

$$\mathcal{R}_{010}^{[001]} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p_{1313} \\ 0 & p_{1313} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

y

$$\mathcal{R}_{001}^{[001]} = \begin{pmatrix} p_{1133} & 0 & 0 \\ 0 & p_{1133} & 0 \\ 0 & 0 & p_{3333} \end{pmatrix}, \quad (2.30)$$

donde el superíndice entre corchetes en \mathcal{R} indica la dirección de propagación del fonón y el subíndice su dirección de polarización. De esta forma, el tensor $\mathcal{R}_{001}^{[001]}$ describe a modos longitudinales en la dirección z y los otros dos tensores a modos transversales.

Contrayendo cada uno de los tensores Raman con las posibles polarizaciones del haz incidente y colectado como indica la ecuación (1.14), es posible obtener la proporcionalidad de la sección eficaz Raman con los elementos particulares del tensor Raman implicado. Por ejemplo, si consideramos el tensor $\mathcal{R}_{001}^{[001]}$ y lo contraemos con la polarización x , tanto para el haz incidente como para el colectado, se obtiene el elemento p_{1133} , lo que indica que la sección eficaz Raman del modo longitudinal en dirección z es proporcional a este elemento del tensor Raman. Si, en cambio, se obtiene un resul-

Tabla 2.3: proporcionalidad de la sección eficaz Raman calculada para experimentos de retro-dispersión normal a los planos de crecimiento.

Configuración	TA	LA
$z(x, x)\bar{z}$	-	$ p_{1133} ^2$
$z(x, y)\bar{z}$	-	-
$z(y, x)\bar{z}$	-	-
$z(y, y)\bar{z}$	-	$ p_{1133} ^2$

tado nulo, como en el caso de los tensores $\mathcal{R}_{010}^{[001]}$ y $\mathcal{R}_{100}^{[001]}$, esto indica que los modos transversales con vector de onda en z no son accesibles a esta geometría.

La contracción de los tensores Raman con las distintas polarizaciones posibles del haz incidente y colectado se encuentran expresados en la tabla 2.3. Esta tabla presenta, para cada esquema de polarización posible, la proporcionalidad de la sección eficaz. Los resultados obtenidos concuerdan con las observaciones experimentales, ya que los modos TA son inaccesibles a esta geometría y, por otro lado, solo es posible acceder a modos vibracionales LA cuando la polarización del haz incidente y colectado es la misma, es decir, (x, x) o (y, y) .

2.3.2. Espectroscopía Raman en el plano

A lo largo de esta sección desarrollaremos los resultados obtenidos al realizar experimentos de espectroscopía Raman con esquemas de dispersión en el plano. Como se expresó en la sección 1.2.2, existe una gran dependencia del tensor Raman con la geometría propia del experimento, por lo que variar la geometría utilizada en el estudio espectral de las muestras tiene el atractivo de explorar nuevas reglas de selección que permitan el acceso a distintos modos vibracionales. Por otro lado, la utilización de la geometría de dispersión hacia el frente en el plano de la SL permite sondear un gran volumen de la muestra y aumentar así las señales.

En una guía de onda plana, el confinamiento por reflexión total interna en una dirección (en este caso z) genera, en el haz que se propaga en su interior, una componente longitudinal de su campo electromagnético. Existen dos clases de modos normales que pueden propagarse en esta guía de onda aquellos que poseen una componente longitudinal del campo eléctrico, denominados modos transversales magnéticos (TM) y aquellos que poseen una componente longitudinal del campo magnético, denominados transversales eléctricos (TE) [106]. Para las longitudes de onda utilizadas, los efectos inducidos sobre el campo electromagnético por la guía de onda son despreciables y no es necesario que sean tenidos en cuenta [166, 167].

A lo largo de esta sección nos centraremos en los resultados concernientes a cada geometría, dejando los detalles relativos al cálculo de los tensores Raman en el Apéndice

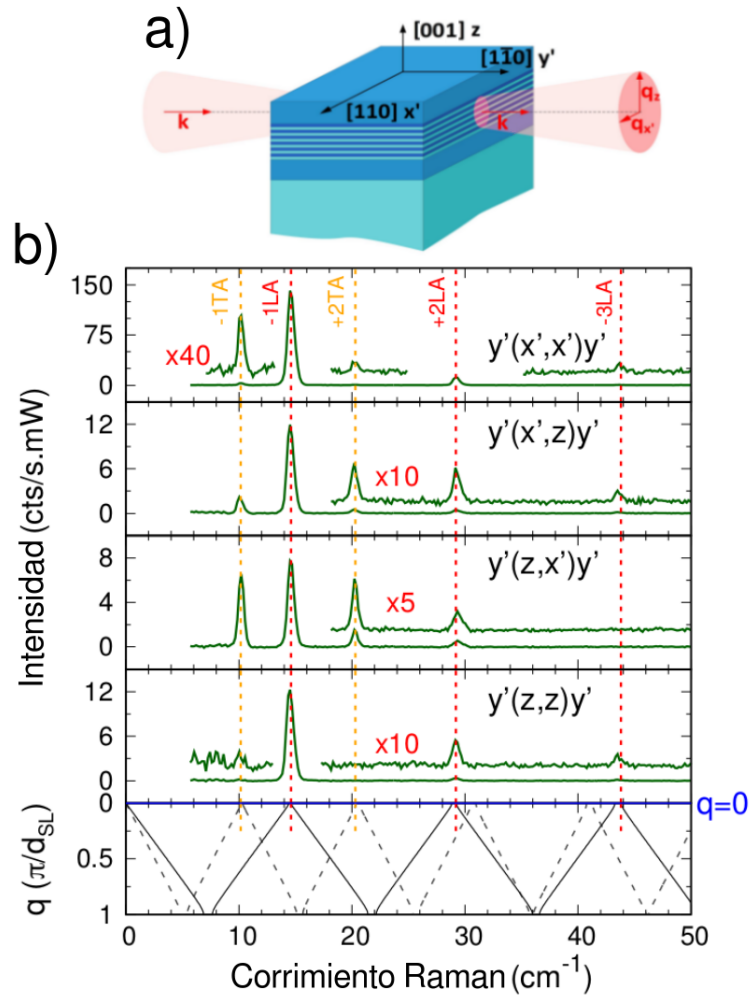


Figura 2.10: a) Esquema de la geometría de dispersión hacia el frente en la dirección y' . b) Superior: espectros Raman de la muestra SL60 en esta geometría para las cuatro configuraciones de polarización de la luz incidente y colectada posible. Inferior: cálculo de la dispersión de fonones TA (línea gris punteada) y LA (línea negra).

A.

Geometría de dispersión hacia el frente en el plano

En la geometría de dispersión hacia el frente a lo largo del plano de crecimiento de la muestra, tanto la luz incidente como la colectada poseen vector de onda en la dirección y' , como se presenta en el panel a) de la figura 2.10. De este modo, puede estimarse según la ecuación 1.13 que el vector de onda del modo vibracional accesible a esta geometría es $\vec{q} \simeq 0$, correspondiente a modos acústicos en el centro de la minizona de Brillouin.

El sustrato de GaAs posee un gap semiconductor en torno a los 1,42 eV (872 nm) a temperatura ambiente [89] y la muestra en torno a los $\sim 1,55$ eV (~ 805 nm). Si incidimos en una muestra a una longitud de onda mayor a la del gap del GaAs, la luz que escape de la guía de onda atravesará el sustrato y será dispersada hacia adelante

junto con la luz que atraviese la muestra. Si, en cambio, incidimos sobre la muestra con una longitud de onda menor al gap del GaAs, la luz que escape de la superred es rápidamente absorbida y, la que no, se propaga eficientemente por la guía de onda, posibilitando la observación de dispersión Raman. Por esta razón, los experimentos se realizaron con una energía de fotón del haz incidente de 1,53 eV, por debajo del gap semiconductor de la muestra para que la guía de onda pueda transmitir la luz.

El panel b) de la figura 2.10 muestra los espectros de dispersión Raman para las distintas polarizaciones del haz incidente y colectado posibles. En el panel inferior se encuentra la dispersión de fonones LA (línea negra continua) y TA (línea punteada gris). La extensión de la posición de los picos sobre la relación de dispersión (línea punteada roja), muestra que los modos accesibles a esta geometría son tanto LA como TA y se encuentran en centro de zona.

No todos los modos de centro de zona son Raman activos, y el que sean observados o no dependerá de la simetría del desplazamiento acústico del fonón respecto al centro de las capas. La expresión (1.15) de la sección §1.2.2 derivada del modelo fotoelástico presenta a la sección eficaz diferencial Raman como una integral en la cual el integrando es proporcional a $\partial_z u$. Como se explicó en la sección §2.2, los desplazamientos acústicos u a cada lado de un minigap, y por consiguiente también su derivada $\partial_z u$, poseen paridad definida en centro de zona. Esta paridad es opuesta a cada lado de un minigap por lo que, si el resto de las magnitudes que conforman el integrando varía “poco” a lo largo de una capa, entonces la integral será nula para aquel modo con simetría de $\partial_z u$ impar, y solo uno de los modos a cada lado del minigap tendrá una sección eficaz diferencial no nula [34, 175]. Para esta superred, los primeros modos activos en centro de zona son los correspondientes a los índices $\nu = -1, +2, -3, +4$. En el panel b) de la figura 2.10 se identificó cada pico de dispersión Raman con el orden del minigap correspondiente y la paridad del modo.

Si bien los modos accesibles presentan un vector de onda centrado en $q = 0$, este experimento se realizó con un objetivo $50\times$ para la incidencia y uno $20\times$ para la colección, por lo que la apertura numérica de estos elementos ópticos permite una pequeña componente de \vec{q} en la dirección x' y z como se esquematiza en el panel a) de la figura 2.10. Por esta razón, se calcularon los seis tensores Raman implicados para cada una de estas dos direcciones y las tres polarizaciones posibles en la base x', y', z .

Por simplicidad en la notación, nombraremos a cada modo accesible por la dirección de propagación seguido, tras un guión, por su polarización. Es decir, por ejemplo, un modo propagándose en dirección x' con polarización en z es nombrado como $x' - z$. La tabla 2.4 presenta la proporcionalidad de la sección eficaz Raman obtenida al contraer los tensores Raman correspondientes a esta geometría con las polarizaciones del haz incidente y colectado. Junto con el modo al cual se accede en cada configuración se encuentran las siglas LA o TA, que en este caso representa la energía a la cual se

Tabla 2.4: proporcionalidad de la sección eficaz Raman calculada para experimentos de dispersión hacia el frente en el plano de la muestra. Los modos se encuentran nombrados por la dirección de propagación seguida de su polarización. TA y LA representan la energía a la cual son observados, es decir, la energía de un TA o un LA en centro de zona.

Configuración	$x' - x'$ (TA)	$x' - z$ (LA)	$z - x'$ (TA)	$z - z$ (LA)
$y'(x', x')y'$	$ p_{1111} + p_{1122} + 2p_{1212} ^2$	-	-	$ p_{1133} ^2$
$y'(x', z)y'$	-	$ p_{1313} ^2$	$ p_{1313} ^2$	-
$y'(z, x')y'$	-	$ p_{1313} ^2$	$ p_{1313} ^2$	-
$y'(z, z)y'$	$ p_{1133} ^2$	-	-	$ p_{3333} ^2$

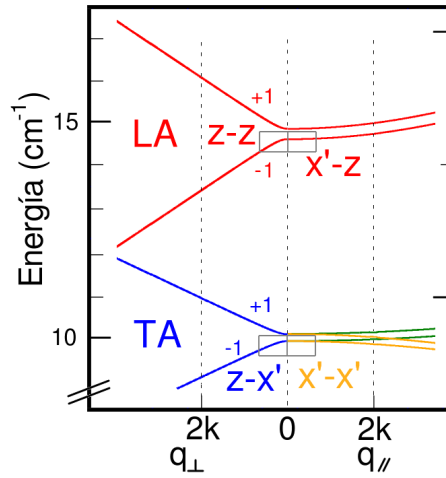


Figura 2.11: detalle del centro de zona de la relación de dispersión de los modos acústicos para la muestra SL60 (ver figura 2.7). Sobre las distintas ramas se encuentran marcados los modos accesibles a la geometría de dispersión hacia el frente en dirección y' con la misma nomenclatura que se encuentra en la tabla 2.5. q_{\perp} representa el vector de onda en la dirección z y q_{\parallel} el vector de onda en el plano xy .

espera observar el modo. Por ejemplo, el modo $x' - z$ es transversal y posee la energía correspondiente a un modo LA en centro de zona. Este cálculo predice que para cada polarización posible, existen modos accesibles con energías correspondientes a modos LA y TA en centro de zona, en acuerdo con lo observado experimentalmente. Por otro lado, no es posible acceder a modos con desplazamiento en la dirección y' .

Si bien la figura 2.7 presenta la relación de dispersión en la dirección x o y y no en las direcciones primadas x' e y' , la dispersión de los modos en el plano xy es prácticamente plana para vectores de onda q cercanos a centro de zona. Por esta razón, en la figura 2.11 se muestra un detalle de la figura 2.7 donde se recuadraron los modos descritos en la tabla 2.4 que son accesibles a esta geometría.

Geometría de retrodispersión en el plano

El panel a) de la figura 2.12 presenta el esquema de la geometría de retrodispersión en el plano de crecimiento de la muestra en la dirección y' . En este caso, se utilizó para

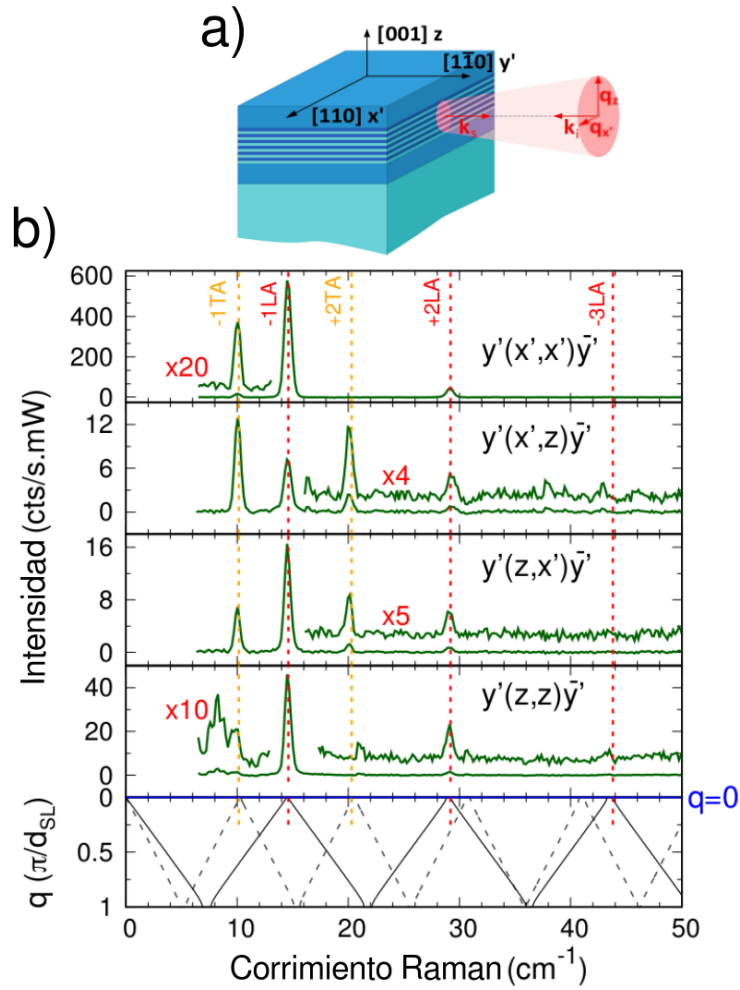


Figura 2.12: a) Esquema de la geometría de retrodispersión en la dirección y' . b) Superior: espectros Raman de la muestra SL60 en esta geometría para las cuatro configuraciones de polarización de la luz incidente y colectada posible. Inferior: cálculo de la dispersión de fonones TA (línea gris punteada) y LA (línea negra) para la muestra SL60.

la focalización y la colección un objetivo de microscopio $50\times$. La ecuación 1.13 implica que el vector de onda del modo accesible es $\vec{q} \simeq 2k\hat{y}'$. En el panel b), se encuentran los espectros de dispersión Raman en esta geometría para las distintas polarizaciones del haz incidente y colectado posibles y, debajo, la dispersión de fonones LA (línea negra continua) y TA (línea punteada gris). Debido a que la dispersión de los modos acústicos en el plano de la superred es prácticamente plana, los modos accesibles se encuentran a la energía correspondiente a los modos en centro de zona, como lo indica la extensión de la posición de los picos sobre la relación de dispersión por medio de las líneas punteadas rojas. Por esta razón, los experimentos no presentan grandes diferencias respecto a los obtenidos en geometría de dispersión hacia el frente en el plano de la muestra.

Las reglas de selección, derivadas de la contracción de los tensores Raman para modos propagándose en la dirección y' con las posibles configuraciones de polarización del haz incidente y colectado, se encuentran en la tabla 2.5. Como puede observarse, si

Tabla 2.5: proporcionalidad de la sección eficaz Raman calculada para experimentos de retro-dispersión en la dirección y' considerando que el vector de onda transferido se encuentra solo en la dirección y' . El modo accesible posee la energía correspondiente a un modo TA en centro de zona.

Configuración	$y' - y'$
$y'(x', x')\overline{y'}$	$ p_{1111} + p_{1122} - 2p_{1212} ^2$
$y'(x', z)\overline{y'}$	-
$y'(z, x')\overline{y'}$	-
$y'(z, z)\overline{y'}$	$ p_{1133} ^2$

se considera el momento en y' descrito por la ecuación 1.13, solo es accesible un modo longitudinal propagándose en la dirección y' . Para obtener un acuerdo con las observaciones experimentales es necesario considerar, una vez más, la apertura numérica del objetivo utilizado, el cual permite coleccionar luz con una pequeña componente q_x y q_z en las direcciones x' y z , como se muestra en el panel a) de la figura 2.12. El vector de onda de los modos accesibles se corresponde entonces con $\vec{q} \simeq q_x \hat{x}' + 2k \hat{y}' + q_z \hat{z}$. Esta pequeña desviación de la dirección principal y' se describe con el aporte de los tensores Raman para modos acústicos propagándose en dirección x' y z , obteniéndose los mismos resultados que para los experimentos de dispersión hacia el frente en el plano de la muestra, presentes en la tabla 2.4. En este caso, debe considerarse que todos los modos observados presentan un vector de onda principalmente en la dirección y' , aunque con una pequeña componente en el plano perpendicular a esta dirección. Dado que la dispersión en el plano de crecimiento de la muestra es prácticamente plana en el centro de la zona de Brillouin, los modos observados se encuentran a la misma energía que los modos LA y TA en centro de zona y se observa un buen acuerdo de la teoría con los experimentos.

Geometrías de dispersión a 90°

Concluiremos esta sección caracterizando los experimentos realizados en geometrías de dispersión a 90°. Los paneles a) de las figuras 2.13 y 2.14 presentan dos esquemas posibles de dispersión a 90°. El primero se encuentra en el plano, mientras que en el segundo existe momento transferido en la dirección z . En ambos casos, la conservación del vector de onda implica que los modos accesibles poseen un módulo $q \simeq \sqrt{2}k$, siendo para el primer caso completamente en el plano, $\vec{q} \simeq \sqrt{2}k \hat{x}$ y, para el segundo, $\vec{q} \simeq k \hat{y}' + k \hat{z}$.

Los experimentos en estas geometrías necesitaron de la utilización de un objetivo de focalización de 50× junto con un objetivo 20× de larga distancia focal para la colección, dispuestos a 90°. Estas configuraciones presentan grandes dificultades experimentales, no solo por la disposición muy cercana de los objetivos sino, también, porque la inten-

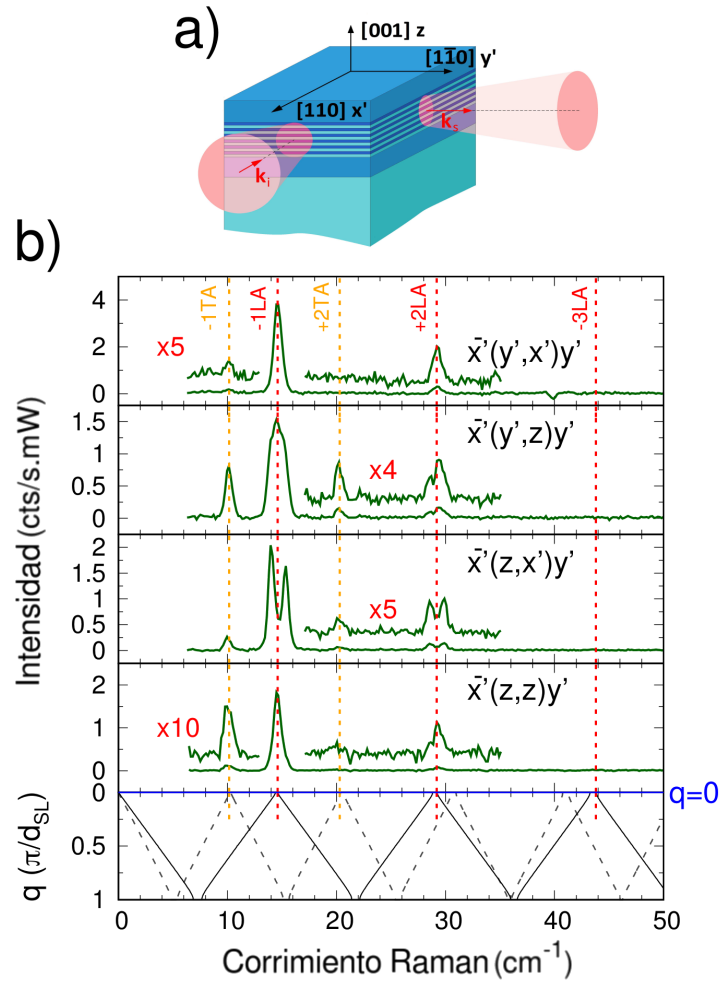


Figura 2.13: a) Esquema de la geometría de dispersión a 90° en el plano. b) Superior: espectros Raman de la muestra SL60 en esta geometría para las cuatro posibles configuraciones de polarización de la luz incidente y colectada. Inferior: cálculo de la dispersión de fonones TA (línea gris punteada) y LA (línea negra) para la muestra SL60.

sidad de la luz dispersada es muy baja. Para superar ambos problemas, el experimento debió ser realizado sobre un extremo de la superred, limitando el volumen de muestra implicado y obteniéndose señales de baja intensidad.

El panel b) de la figura 2.13 presenta los espectros de dispersión Raman a 90° en el plano, para las distintas polarizaciones del haz incidente y colectado posible y, debajo, la dispersión de fonones LA (línea negra continua) y TA (línea punteada gris). Dado que la dispersión de los modos acústicos en el plano es prácticamente plana, los modos accesibles deberían ubicarse a las energías correspondientes a los modos LA y TA en centro de zona. La línea punteada roja muestra esta condición donde, como puede observarse, existen para dos configuraciones, $\bar{x}'(y',z)y'$ y $\bar{x}'(z,x')y'$, modos que no parecen cumplir esta condición, sino que tienen un vector de onda efectivo en la dirección z . Considerando que los experimentos se debieron realizar en una esquina de la muestra, de modo que el volumen de muestra que efectivamente participa en el

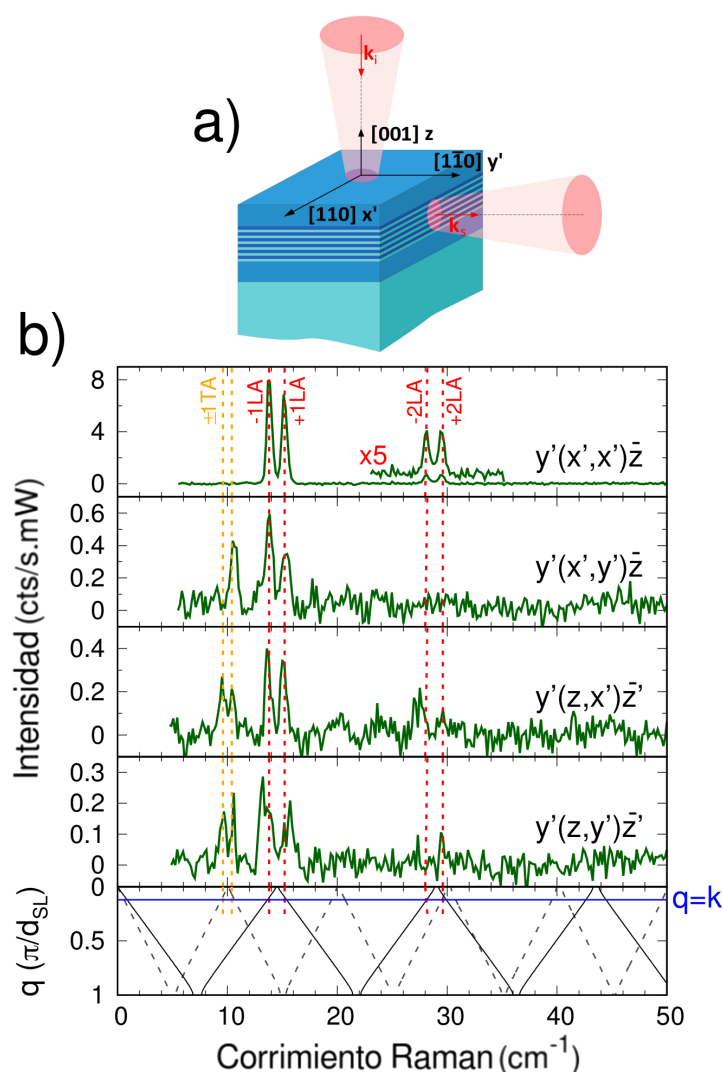


Figura 2.14: a) Esquema de la geometría de dispersión a 90° fuera del plano. b) Superior: espectros Raman de la muestra SL60 en esta geometría para las cuatro posibles configuraciones de polarización de la luz incidente y colectada. Inferior: cálculo de la dispersión de fonones TA (línea gris punteada) y LA (línea negra) para la muestra SL60.

experimento es pequeño, estas diferencias podrían ser debidas a efectos de superficie. El clivado de las muestras puede tener pequeñas imperfecciones que dispersen la luz en direcciones diferentes a las esperadas y contribuyan con vectores de onda que no son tenidos en cuenta.

Pasaremos ahora a la geometría de dispersión a 90° fuera del plano. Los espectros de dispersión Raman en esta geometría para las distintas polarizaciones de incidencia y colección de la luz se presentan en el panel b) de la figura 2.14. La extensión de la posición de los picos sobre la relación de dispersión (línea punteada roja) muestra que los modos accesibles a esta geometría poseen energía en torno a la de los modos LA como TA en centro de zona, y se apartan del centro de zona en aproximadamente k , aunque con algunas pequeñas variaciones. Dado que la conservación del vector de onda

implica que los modos accesibles posean $\vec{q} \simeq k\hat{y}' + k\hat{z}$ y que la dispersión de los modos en el plano es prácticamente plana, esta observación concuerda con que el apartamiento respecto al centro de zona de los modos accesibles sea debido a la componente en z de \vec{q} , es decir en k .

Para *ambas* geometrías, la de dispersión a 90° en el plano [panel a) de la figura 2.13] y fuera del plano [panel a) de la figura 2.14] de la muestra, existen modos observados en los experimentos que *no* pueden ser reproducidos por las reglas de selección utilizadas. Es decir, los distintos tensores Raman, derivados del tensor fotoelástico que caracteriza al grupo puntual D_{2d} de las superredes, no logran reproducir la totalidad de los modos presentes en los espectros. Una observación similar se presenta en la referencia [68] para los modos ópticos. La interpretación que dan los autores es que la aproximación de \vec{q} pequeño, despreciable en relación a la primera zona de Brillouin del sistema, no es válida en los casos en que un \vec{q} no finito implica una reducción de la simetría de la red. Para ese caso, y dado que los autores se ocupan de los modos ópticos, un \vec{q} finito establece campos eléctricos macroscópicos que disminuyen la simetría de tetragonal (D_{2d}) a ortorrómbica (C_{2v}) para la retrodispersión a lo largo del eje y' y a monoclinica (C_s) en el caso en que la contribución de \vec{q} se encuentre en el plano z - y' .

Para los fonones acústicos replegados, el campo eléctrico no puede modificar la simetría del cristal, ya que la interacción no es tipo Fröhlich sino potencial de deformación. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la longitud de onda del modo transversal de Brillouin de 30 GHz es bastante mayor que el período de la SL, de modo que el desplazamiento real de los átomos debido a estos modos acústicos podría modificar la celda unidad de la superred, induciendo la misma reducción de simetría que provoca el campo eléctrico macroscópico en el caso de los fonones ópticos. La figura 2.15 muestra esta condición, donde se grafica la amplitud del fonón como función de la posición en la SL. La posición $z = 0$ corresponde al comienzo de la SL y las diferentes capas de AlAs y GaAs se presentan con colores diferentes. Debe notarse que no se está afirmando que el modo de Brillouin provoque un cambio de la simetría de los materiales. La variación de la posición de los átomos debido al modo de Brillouin no es perceptible dentro de la celda unidad del GaAs o el AlAs, sino que genera un apartamiento apreciable en la celda de la superred, cuyo parámetro de red en la dirección de apilamiento es de 120 \AA .

La introducción del tensor fotoelástico correspondiente a la geometría C_s permite incorporar en los tensores Raman los elementos necesarios para describir los distintos modos observados en los experimentos. Los detalles relativos a este cambio en la geometría se encuentran en el Apéndice A.

En conclusión, por medio de experimentos de espectroscopía Raman se estudiaron los modos acústicos accesibles para las distintas configuraciones experimentales utilizadas. Dos de los esquemas estudiados, la geometría de retrodispersión en el plano y la

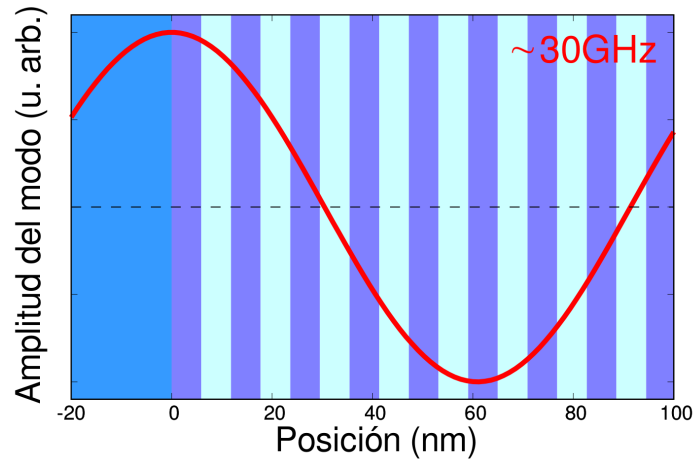


Figura 2.15: amplitud del modo de Brillouin en función de la posición en la muestra para los primeros períodos. La posición $z = 0$ corresponde al comienzo de la SL y $z < 0$ representa al cladding.

de dispersión hacia el frente en el plano, describen modos acústicos que se encuentran guiados en la estructura. Por otro lado, estos esquemas presentan el interés potencial de ser aplicados, por ejemplo, en dispositivos que utilicen la interacción de radiación electromagnética y vibraciones transversales.

2.4. Espectroscopía ultrarrápida en superredes

En esta sección se discuten los resultados obtenidos al realizar experimentos de pump-probe por medio de detección reflectométrica en superredes. Inicialmente se presentan los experimentos realizados en la muestra SL60, haciendo incidir los haces del pump y del probe de modo normal a los planos de la muestra (dirección z). Este esquema es, debido a su simplicidad, el habitual para estudiar la dinámica de los modos vibracionales en SLs mediante esta técnica [80, 81, 176, 177].

En un segundo paso, se investiga la generación de modos coherentes en el plano, es decir, haciendo incidir al pump y al probe en la dirección y' de la muestra. El objetivo de este esquema consiste en generar un pulso acústico con vector de onda principalmente en el plano de modo que, al igual que la luz, se encuentre guiado por el sistema a través de la superred. El confinamiento de fotones y fonones en un mismo espacio presenta grandes dificultades. Por un lado, los fotones pueden confinarse fácilmente en medios densos con un alto índice de refracción y, por lo tanto, baja velocidad de la luz. Los fonones, en cambio, se confinan naturalmente en materiales livianos, con baja velocidad del sonido. En particular, las velocidades de fase acústicas se comportan como $\sqrt{C/\rho}$, donde C es la rigidez (*stiffness*) y ρ la densidad del material. Por ejemplo, el núcleo de una guía de onda hecha de silicio ($n_{Si} = 3,5$) embebida en sílica ($n_{SiO_2} = 1,45$) es capaz de confinar efectivamente la luz por reflexión total interna, pero es incapaz de

confinar fonones. Por el contrario, una guía de onda cuyo núcleo sea de sílica (velocidad del sonido $v_{SiO_2} = 5500$ m/s) embebida en silicio (velocidad del sonido $v_{Si} = 5843$ m/s) es capaz de confinar fonones pero no fotones [4].

En este contexto, el GaAs y el AlAs presentan una gran ventaja, ya que las impedancias que estos materiales presentan a la luz (Z_{op}) y al sonido (Z_{ac}) es la misma. Particularmente, $Z_{ac} = \rho_b v_b / \rho_a v_a \simeq Z_{op} = c_a / c_b \simeq 0,83$, donde ρ_a , v_a y c_a (ρ_b , v_b y c_b) es la densidad, la velocidad del sonido y la velocidad de la luz, respectivamente, para el GaAs(AlAs).

En nuestro caso particular, la relación de impedancia entre el $Al_{0,7}Ga_{0,3}As$ y la superred es $Z_{ac} = 0,93$ y $Z_{op} = 0,96$ [89], donde la impedancia acústica de la superred se estimó calculando el promedio ponderado de la densidad y la velocidad acústica de los materiales que la componen. Es por esta razón que la superred utilizada es capaz de funcionar como guía de onda óptica y acústica simultáneamente. Si bien existe en la literatura trabajos basados en sistemas de guías de onda acústicas para aplicaciones en fonónica [178–180], no se encontró informado ningún esquema que aprovechara a la vez el contraste de la impedancia acústica y óptica de los materiales semiconductores para favorecer el guiado. Este sistema tiene la ventaja de poder fabricarse fácilmente a través de la técnica de MBE, permitiendo el guiado de pulsos de alta frecuencia por distancias que solo se ven limitadas por el propio tiempo de vida media del pulso.

Finalmente, se presenta un estudio detallado de los experimentos de pump-probe en resonancia con los estados electrónicos confinados. El objetivo principal es el de lograr estudiar y caracterizar estos estados, así como la interacción de estos con las vibraciones en la red y su acoplamiento con la luz. Para ello, modelamos el proceso de generación y detección fotoelástica como se describió en la sección §1.2.3, y desarrollamos un modelo para la resonancia fotoelástica, basándonos en el modelo denominado *Raman-Brillouin Electronic Density* (RBED), para describir la resonancia fotoelástica en el proceso Raman [159].

2.4.1. Espectroscopía ultrarrápida con incidencia en dirección normal al plano de la superred

Debido a la alta frecuencia de los modos en centro de zona para la muestra SL60 (~ 400 GHz), los experimentos de pump-probe exigieron la utilización del láser en la configuración para la cual emite pulsos de ~ 100 fs de ancho temporal. El dispositivo experimental utilizado es el descrito en la sección §1.2.3 y esquematizado en la figura 1.10. En el panel a) de la figura 2.16 se muestra el promedio de 100 realizaciones del experimento de pump-probe llevadas a cabo con la muestra SL60 a temperatura ambiente. El esquema experimental utilizado consiste en incidir con el pump y el probe de modo normal a los planos de la SL. La intensidad media del pump es de 40 mW y

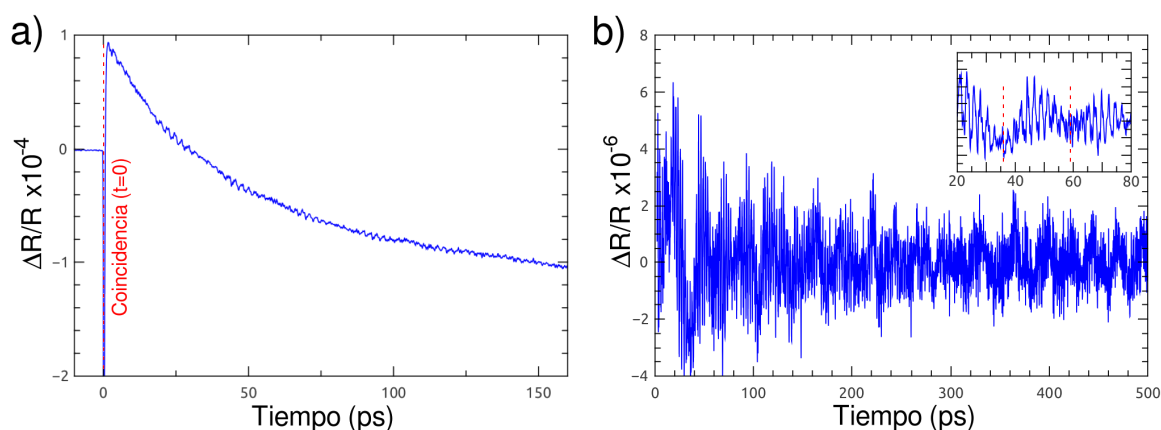


Figura 2.16: a) Medición de la reflectividad resuelta en tiempo de la muestra SL60 a temperatura ambiente. La medición se realizó a una longitud de onda del láser de 805 nm. b) Reflectividad fonónica resuelta en tiempo de la muestra SL60 donde se observa las oscilaciones correspondientes a los distintos modos accesibles. El batido se aprecia en detalle en la ampliación.

la del probe diez veces menor. Los resultados mostrados en esa figura se obtuvieron con una longitud de onda de 805 nm para maximizar la señal debido a los efectos de resonancia con la transición $e1hh1$. En dicha figura se grafica ΔR normalizado por el valor de R en función del tiempo de retardo entre los pulsos de pump y de probe. Como puede observarse para el tiempo $t = 0$ existe una variación en la señal fuertemente marcada, correspondiente al tiempo en que el pulso de pump y el de probe inciden sobre a la vez. La variación de la reflectividad hacia valores negativos en el instante de la coincidencia alcanza el valor de -8×10^{-4} . En la figura, este pico fue recortado para centrar la atención en la evolución temporal posterior.

La dinámica posterior a la coincidencia se corresponde con la relajación hacia el equilibrio de la componente electrónica. Sobre esta señal se observan oscilaciones mucho menores que la contribución electrónica a la variación de la reflectividad $\Delta R/R$, las cuales se deben a la modulación de las constantes ópticas de la muestra por parte de los fonones coherentemente excitados por el pulso de pump.

El panel b) de la figura 2.16 muestra la reflectividad resuelta en tiempo para las oscilaciones extraídas con el procedimiento descrito en la sección §1.2.3. Sobre la señal pueden observarse las componentes de alta frecuencia, las cuales corresponden a distintos modos vibracionales excitados. La componente de menor frecuencia tiene un decaimiento más marcado, por lo que transcurridos ~ 200 ps desaparece de la señal. La componente de mayor frecuencia, en cambio, permanece en todo el rango de tiempo en el cual se realizó la medición. La ampliación de la señal en la misma gráfica muestra los primeros picosegundos luego de la excitación, donde pueden ser distinguidos a simple vista el período de las oscilaciones y el batido de las distintas componentes espectrales.

La figura 2.17 presenta la transformada numérica de Fourier (nFT) de las oscilaciones mostradas en el panel b) de la figura 2.16. Adicionalmente, se presenta el cálculo de

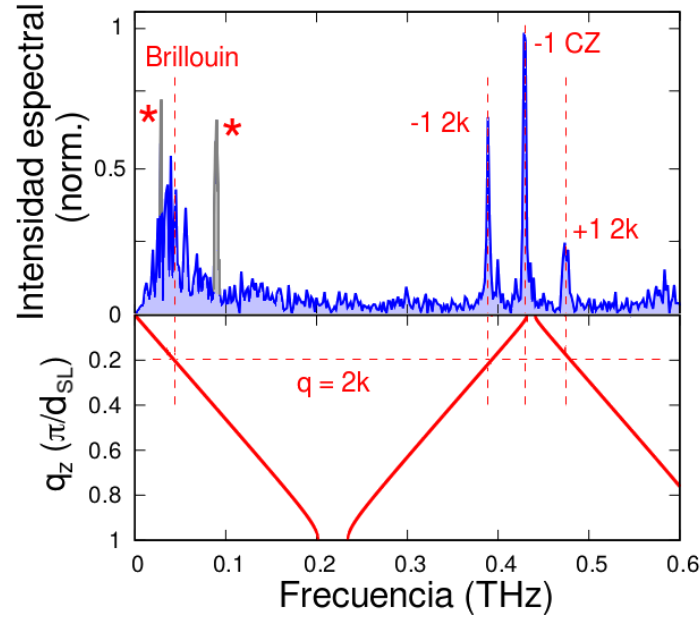


Figura 2.17: transformada de Fourier numérica de la reflectividad resuelta en tiempo para la superred SL60. La medición se realizó incidiendo y colectando la luz en dirección normal a los planos de la SL. Se incluye debajo el cálculo de la relación de dispersión LA para esta superred donde la recta horizontal señala el vector de onda $q_z = 2k$. Los picos marcados con un asterisco se corresponden con ruido espurio no proveniente de la muestra.

la relación de dispersión de los modos LA para esta muestra. Los modos accesibles en el experimento se nombran según la rama acústica a la cual pertenecen. Como puede observarse, estos modos se encuentran en centro de zona (CZ) y en $q \simeq 2k$. El pico de menor frecuencia (~ 40 GHz) es el denominado modo de “Brillouin”, el cual no es posible observar en la espectroscopía Raman por limitaciones experimentales. Los picos marcados con un asterisco se corresponden con ruido del cual no se conoce la fuente y, probablemente, provenga de la línea de retardo.

Al igual que en el caso de la espectroscopía Raman, solo un modo a cada lado del minigap es accesible en $q = 0$ y la razón de esto se debe a la influencia de la simetría de estos modos en el proceso de generación. Como se explicó en la sección §1.2.3, los modos accesibles a ser generados son aquellos que implican un cambio de volumen de la capa fotoactiva [78, 83, 92, 134, 181]. El caso ideal corresponde a una superred infinita compuesta por dos materiales, donde solo uno de ellos es fotoactivo. La absorción impulsiva del pulso de pump genera una tensión en la red que, si la intensidad del campo electromagnético no se agota a lo largo de la estructura, posee la misma periodicidad de la red. Solo los modos en centro de zona ($q = 0$) poseen la periodicidad de la red y solo uno de estos modos a cada lado del minigap posee un desplazamiento acústico que, efectivamente, corresponde a una variación del volumen de la capa fotoactiva. De este modo, en el caso ideal descrito, la generación es una delta en $q = 0$ que solo incluye un modo a cada lado del minigap [78, 83, 92, 134, 181].

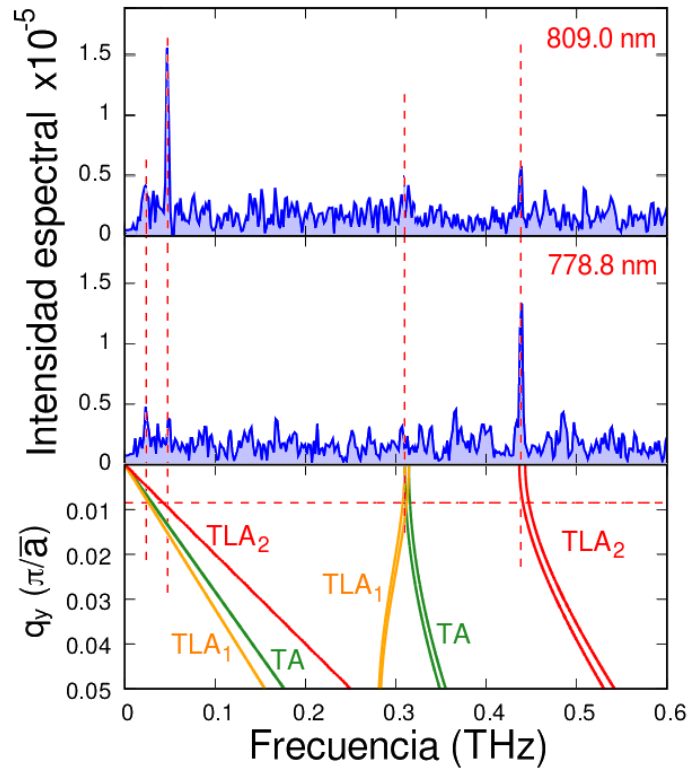


Figura 2.18: transformada de Fourier numérica de dos mediciones de la reflectividad resuelta en tiempo para la superred SL60. Los experimentos se realizaron a dos longitudes de onda distintas del láser de excitación. La superior se realizó a 809.0 nm y la inferior a 778.8 nm. El esquema utilizado consiste en incidir con el pump y con el probe en la dirección y' , paralelo a los planos de la muestra. Se incluye debajo el cálculo de la relación de dispersión en el plano para esta superred. La línea punteada horizontal se corresponde con $q_{y'} = 2k$.

Para el proceso de detección, una regla de selección similar puede obtenerse en el caso en que la superred sea infinita y la intensidad de los campos electromagnéticos sea constante a lo largo de la estructura. La expresión 1.67 de la sección §1.2.3 se convierte en ese caso en una integral cuyo integrando posee el producto de tres exponenciales provenientes de las ondas planas que describen al campo eléctrico y de desplazamiento acústico. El integrando será proporcional en dicho caso a $e^{i(2k-q)}$ y, si el resto de las variables es constante en una capa, esta integral resultará una delta en $q = 2k$.

Al considerar el tamaño finito de las superredes y la absorción óptica, las reglas de selección para la generación y la detección se relajan y las deltas de Dirac se transformarán en funciones tipo seno cardinal. Como resultado de esto, será posible generar de forma muy eficiente en un entorno de $q = 0$ y detectar de forma eficiente en un entorno de $q = 2k$. Para los experimentos de pump-probe tendremos entonces que los modos accesibles son precisamente estos [80, 92].

2.4.2. Espectroscopía ultrarrápida con incidencia en dirección paralela al plano de la superred

Los experimentos realizados con incidencia del pump y del probe en dirección paralela al plano de la muestra poseen una gran complejidad experimental, ya que el espesor de la muestra es de tan solo $\sim 1 \mu\text{m}$. Por este motivo, las mediciones se realizaron utilizando el dispositivo experimental adaptado con un objetivo de microscopio $100\times$, como se muestra en la figura 1.11 de la sección §1.2.3. Los experimentos se realizaron utilizando una intensidad media del pump de $\sim 1 \text{ mW}$ y para el probe de $\sim 0,3 \text{ mW}$. Por otro lado, los posicionadores utilizados para ubicar la cintura del haz sobre la muestra poseen, lamentablemente, una precisión menor a la requerida para el experimento, a la vez que el equipo completo provoca una deriva del haz sobre la muestra que limita el tiempo total en que se realiza la medición, reduciendo la calidad de la señal.

Como se explicó en la sección §1.2.3, los experimentos se llevan a cabo cruzando la polarización del pump respecto a la del probe para facilitar el filtrado de la luz colectada por el fotodetector. Esta observación no posee normalmente efectos sobre la medición, aunque debe tenerse en cuenta que para los experimentos realizados en el plano de la superred esta es birrefringente debido a la diferencia que existe en el acoplamiento de la luz con los hh y los lh . Sin embargo, en los experimentos realizados no se encontró diferencias en la dinámica vibracional observada.

La figura 2.18 presenta para dos longitudes de onda distintas (809,0 nm y 778,8 nm) la nFT de las oscilaciones extraídas de los experimentos de pump-probe. La polarización utilizada para el probe coincide en ambos casos con la dirección z , mientras que la polarización del pump es la x' . En la misma figura se presenta la relación de dispersión de la superred en el plano, donde con línea punteada roja se indica el vector de onda correspondiente a $2k$. El panel superior muestra una medición realizada por debajo del gap semiconductor de la superred. Como puede observarse, el modo de Brillouin TLA_1 en torno a los 40 GHz domina el espectro. A frecuencias mayores, existe un pico tenue con la frecuencia de la rama TLA_1 en torno al primer minigap ($\sim 430 \text{ GHz}$).

El panel intermedio de la figura 2.18 presenta la nFT de una medición realizada a energías mayores a la del gap semiconductor. En este caso, el pico que domina el espectro se corresponde con el TLA_1 a la energía del -1LA en centro de zona. A esta longitud de onda el modo de Brillouin TLA_1 se encuentra fuertemente suprimido. Por otro lado, en ambos espectros existe un pico en torno a los 20 GHz que podría deberse al modo de Brillouin de las ramas TLA_2 y TA. Debe tenerse en cuenta que, al igual que con la medición realizada incidiendo de manera normal a los planos de la superred, la generación se encuentra centrada en $q \sim 0$ y la detección en $q \sim 2k$. Dado que en torno a los minigaps la dispersión de los modos TLA_1 , TLA_2 y TA es plana, no es posible determinar si los picos se encuentran en torno a $q = 0$, $q = 2k$ o a una combinación de

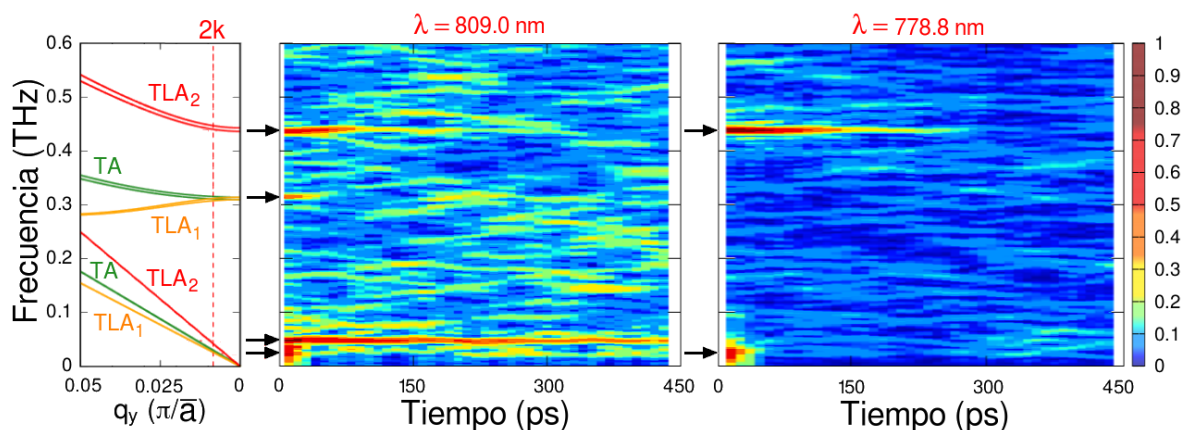


Figura 2.19: cálculo de la relación de dispersión acústica en el plano de la superred (izquierda) y mapas de colores con la wnFT de las mediciones presentadas en la figura 2.18. Las flechas negras señalan los modos observados en cada medición.

ambos.

Para caracterizar la generación y evolución de los modos en la guía de onda, incluyendo la dependencia espectral, se utilizó la transformada numérica de Fourier por ventanas (wnFT). La figura 2.19 presenta, en un mapa de colores, la wnFT de la medición a 809,0 nm y a 778,8 nm. En ambos casos, el ancho de la ventana temporal utilizada es de $\Delta T = 100$ ps. El mapa con la medición realizada a 809,0 nm es ruidoso debido a la baja intensidad de la señal. El modo más intenso se corresponde con el TLA_2 de Brillouin en $q = 2k$ (~ 40 GHz) que puede observarse durante todo el tiempo de la medición. A frecuencias menores se observa lo que podría ser la presencia de los modos de Brillouin restantes, es decir el LA y el TLA_1 , aunque desaparecen rápidamente y luego de los primeros ~ 50 ps se confunden con el ruido. Para las frecuencias más altas es posible observar los modos replegados TLA_2 hasta los ~ 200 ps, y con menor intensidad y solo durante los primeros ~ 50 ps un modo a la frecuencia del TA y el TLA_1 .

El segundo mapa de colores de la figura 2.18, presenta la medición realizada a 778,8 nm y posee mucho menos ruido, siendo el modo replegado de la rama TLA_2 el de mayor intensidad. Sin embargo, el tiempo de observación de este modo no es mayor que en la medición anterior, lo que significa que su dinámica es similar. En el rango de frecuencia de los modos de Brillouin, existen modos generados que se observan en los primeros ~ 50 ps, al igual que en el caso anterior para los modos de Brillouin en las ramas LA y TLA_1 .

Si bien todos los modos generados y observados se encuentran confinados en la guía de onda acústica, debido a que la pendiente de la relación de dispersión se corresponde con la velocidad de los modos, solo los modos en las ramas de Brillouin pueden propagarse a lo largo de la superred. La dispersión prácticamente plana de los modos replegados indica que estos modos poseen velocidad de grupo próxima a cero,

permaneciendo, en principio, en una región de la estructura cercana a donde fueron generados.

Estos experimentos lograron probar que en esta geometría, donde la incidencia del pulso pump es paralela a las capas que componen el sistema, es posible la generación de fonones acústicos con momento en el plano sin embargo, por cuestiones relativas a la duración del trabajo, queda pendiente el desarrollo y caracterización de estos sistemas. Para comprobar el guiado de pulsos acústicos deben realizarse experimentos en transmisión, es decir, sensando por medio del pulso probe el arribo del pulso acústico en el otro extremo de la muestra. Posiblemente, y debido al camino libre medio de estas vibraciones en la estructura, esta clase de experimentos deben realizarse a bajas temperaturas, introduciendo una complicación experimental adicional. Por otro lado, es posible diseñar muestras donde la generación de pulsos acústicos sea más eficiente. En la literatura, además de SLs [181], se utilizan materiales piezoeléctricos [182] y pozos y puntos cuánticos [78, 183], así como la deposición de una película metálica en la interfase con el aire que funcione como transductor [176, 177]. Para maximizar la generación de pulsos acústicos con vector de onda en el plano podrían implementarse estas estrategias ya utilizadas para experimentos con incidencia normal a los planos de la SL.

Habiendo presentado los modos accesibles por medio de la espectroscopía ultrarrápida en ambas geometrías, nos dedicaremos ahora a estudiar los efectos de resonancia con los estados electrónicos confinados.

2.4.3. Espectroscopía ultrarrápida resonante con estados electrónicos confinados

Para la muestra SL60, se realizaron experimentos de pump-probe a temperatura ambiente, variando la longitud de onda del láser en torno a la energía de las transiciones electrónicas $e1hh1$, $e1lh1$ y $e2hh2$. Las expresiones derivadas para la generación y la detección de fonones en los experimentos de pump-probe (sección §1.2.3) pueden introducir efectos de resonancia, tanto en la generación como en la detección. Por un lado, la generación depende de la energía depositada en las diferentes capas de la estructura. Por esta razón, el aumento de la absorción del material en torno a una transición electrónica es capaz de aumentar la generación de fonones. Por otro lado, la detección fotoelástica depende en cada capa de la estructura de la constante fotoelástica p , la cual posee un fuerte comportamiento resonante en torno a las transiciones electrónicas [159]. El objetivo buscado en esa clase de experimentos es, en un primer paso, el de estudiar las propiedades electrónicas de la muestra y el acoplamiento con los modos vibracionales en condiciones de resonancia con cada una de estas transiciones. En un

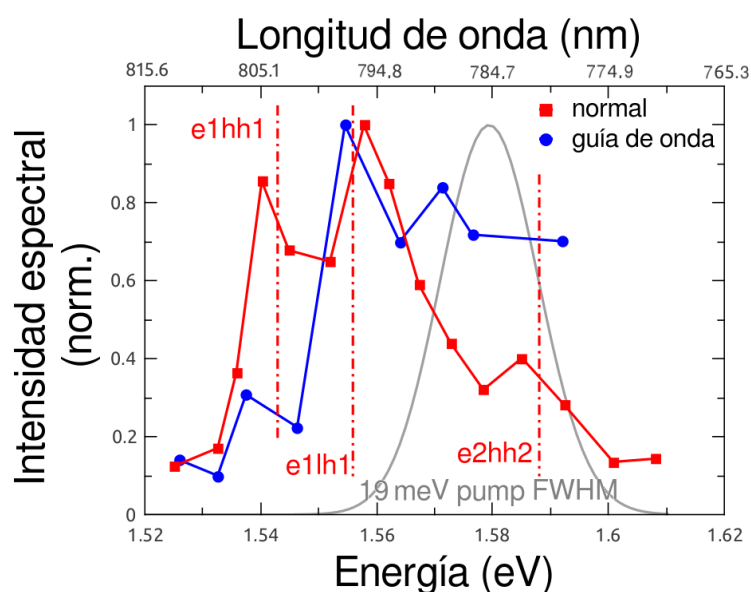


Figura 2.20: intensidad del modo vibracional -1 LA en centro de zona obtenida de la nFT para experimentos de pump-probe realizados en geometría de incidencia normal a los planos de la SL (rojo) y en dirección paralela a la guía de onda (azul) para la muestra SL60. La energía de las distintas transiciones electrónicas posibles se encuentra marcada con línea punteada roja. La curva gaussiana en gris representa el espectro del pulso láser, con un ancho a mitad de altura (FWHM) de 10 nm o, equivalentemente, 19 meV.

segundo paso, y por medio del modelado del proceso de pump-probe, se busca obtener información relevante relativa a ambos procesos, la generación y la detección.

Debido a que nos centraremos en los efectos de resonancia, cada medición fue procesada como se explicó en las secciones anteriores, y solo nos interesaremos en la intensidad espectral de los modos accesibles obtenida por medio de la nFT.

La figura 2.20 presenta la intensidad del modo más intenso del espectro, para cada geometría, en función de la energía de fotón a la cual se realiza el experimento. En el caso de la geometría con incidencia normal al plano de la SL, el modo es el -1 LA en centro de zona (curva roja). Para los experimentos con incidencia en dirección paralela al plano de la muestra, el modo es el que se encuentra sobre la rama replegada TLA_2 (curva azul). En ambos casos, la frecuencia observada es ~ 430 GHz. Las líneas punteadas rojas marcan la energía calculada para las transiciones electrónicas $e1hh1$, $e1lh1$ y $e2hh2$. Los experimentos realizados con incidencia normal al plano de la SL presentan una estructura de picos que coincide con la posición calculada para las transiciones electrónicas, mostrando efectos de resonancia con todas ellas. Por otro lado, los experimentos realizados con incidencia en dirección paralela al plano de la SL poseen otras particularidades. En esta geometría, no se observa la resonancia con la transición más baja, la $e1hh1$, ya que la muestra es transparente al pulso pump con polarización en la dirección z . La intensidad del modo presenta una resonancia marcada en torno a la transición $e1lh1$ y, para longitud de onda menores, su intensidad se mantiene

relativamente constante.

En la misma figura, se presenta también una curva gaussiana centrada arbitrariamente en 1,58 eV (curva gris), la cual representa el espectro del pulso pump con el ancho a mitad de altura correspondiente a su duración de 100 fs (10 nm o 19 meV, suponiendo que se encuentra limitado por transformada). El ancho de esta curva es similar a los anchos obtenidos para las diferentes resonancias, lo que indica que por medio de estos experimentos no es posible acceder al ancho real de la transición. Por otro lado, no es posible realizar experimentos en resonancia con una sola de las transiciones a la vez, ya que la separación entre estas es similar al ancho espectral del pulso. Utilizar el láser de Ti:Za en su configuración de ps puede resolver este problema, sin embargo, reducir el ancho espectral del pulso implica reducir el ancho de banda de generación.

Para estudiar la generación de modos coherentes en resonancia con las transiciones electrónicas se decidió reemplazar la superred SL60 por una superred de período mayor. Si se utiliza una muestra para la cual la frecuencia del modo -1 LA en centro de zona es notoriamente menor, este fonón puede ser excitado con pulsos de 1 ps de ancho temporal. La muestra utilizada, denominada SL180, se encuentra también depositada sobre un substrato de GaAs (001) y posee 40 períodos de GaAs y AlAs de 177,2 Å y 70,4 Å, respectivamente.

Por otro lado, debe tenerse en cuenta la existencia de posibles defectos en las interfases de las capas de las muestras y su influencia en la definición de los estados electrónicos confinados. Estos defectos, presentes en algunas capas atómicas en torno a la interfase entre los materiales que forman la muestra, modifican, como se mencionó anteriormente, la energía de cada uno de los pozos, provocando un ensanchamiento inhomogéneo en las distintas transiciones electrónicas y haciendo que los fotones emitidos tengan una distribución en energía más ancha. De este modo, en muestras con interfases de la misma calidad, este efecto tendrá menor influencia en las superredes de mayor espesor en las capas, ya que los defectos en la interfase producen relativamente cambios menores en los niveles electrónicos confinados.

Además del ensanchamiento de la fotoluminiscencia con la temperatura, la presencia de modos vibracionales excitados térmicamente favorece la recombinación no radiativa de los pares-electrón hueco, reduciendo la vida media de estos y ensanchando energéticamente los estados confinados en la superred [7]. Por esta razón, para reducir el ancho espectral de las transiciones, se decidió realizar los experimentos a una temperatura menor. Debido a la larga duración de los experimentos y a la amplia disponibilidad de nitrógeno líquido se consideró conveniente realizar los experimentos a ~ 80 K.

La figura 2.21 presenta la fotoluminiscencia de la superred SL180 a la temperatura de nitrógeno líquido (TN). La medición se realizó excitando la muestra con el láser de Ar-Kr en su línea de emisión de 514,51 nm, con una potencia de 5 mW y utilizando un esquema de retrodispersión normal al plano de la muestra. La estructura de picos

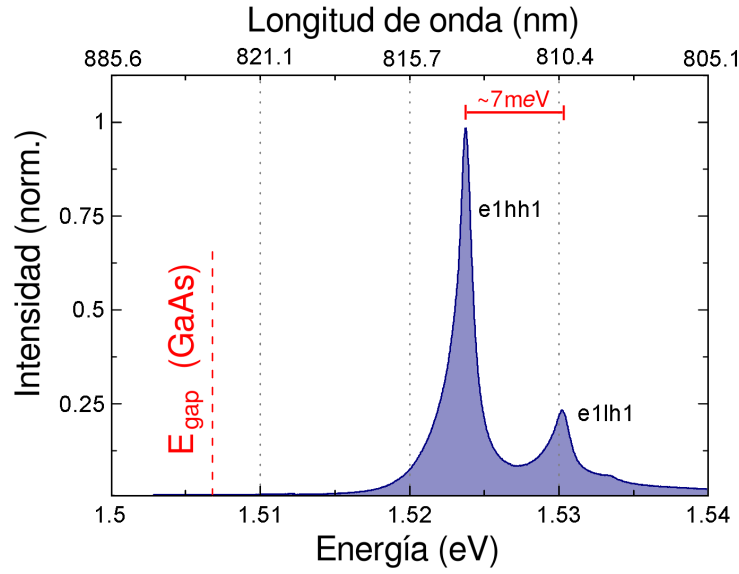


Figura 2.21: fotoluminiscencia de la muestra SL180 medida a la temperatura de nitrógeno líquido. La línea punteada identifica la energía del gap semiconductor del GaAs y los dos picos corresponden a las transiciones $e1hh1$ y $e1lh1$ de la superred.

muestra claramente las transiciones $e1hh1$ y $e1lh2$ con una separación de ~ 7 meV y el gap semiconductor posee una fuerte dependencia con la temperatura. La línea punteada roja a $\sim 1,507$ meV (~ 823 nm) indica la posición del gap semiconductor del GaAs a esta temperatura, desplazado a energías mayores respecto a la temperatura ambiente. Debido a que esta muestra tiene una supercelda unidad de mayores dimensiones, la energía de confinamiento de los electrones y los huecos es menor que en el caso de la muestra SL60, al igual que la separación energética entre las transiciones $e1hh1$ y la $e1lh1$.

La figura 2.22 presenta una medición de pump-probe realizada sobre la muestra SL180 a temperatura de nitrógeno líquido. La longitud de onda utilizada es de 794 nm ($\sim 1,562$ eV), por encima del gap semiconductor de esta superred. Los experimentos fueron realizados con una potencia media del pump de 20 mW, y del probe de 2 mW. Esta potencia es relativamente baja con el fin de evitar el calentamiento de la muestra. En el panel a) se muestra la traza temporal de la contribución fonónica a la reflectividad con el batido de los distintos modos coherentes excitados en la muestra. En la ampliación se muestra un detalle del batido, donde se aprecia con más claridad que en la señal existen al menos dos frecuencias distintas. El panel b) presenta la nFT de la señal del panel a) y el cálculo de la relación de dispersión en la dirección z para esta superred. Desde el plano espectral, puede observarse que, al igual que en la muestra SL60, los modos accesibles se encuentran en $q \simeq 0$ y en $q \simeq 2k$, aunque el modo $-1\ 2k$ posee en este caso una intensidad menor y el $+1\ 2k$ se encuentra prácticamente suprimido. La razón de esto se debe a que estos modos se encuentran más cercanos al centro

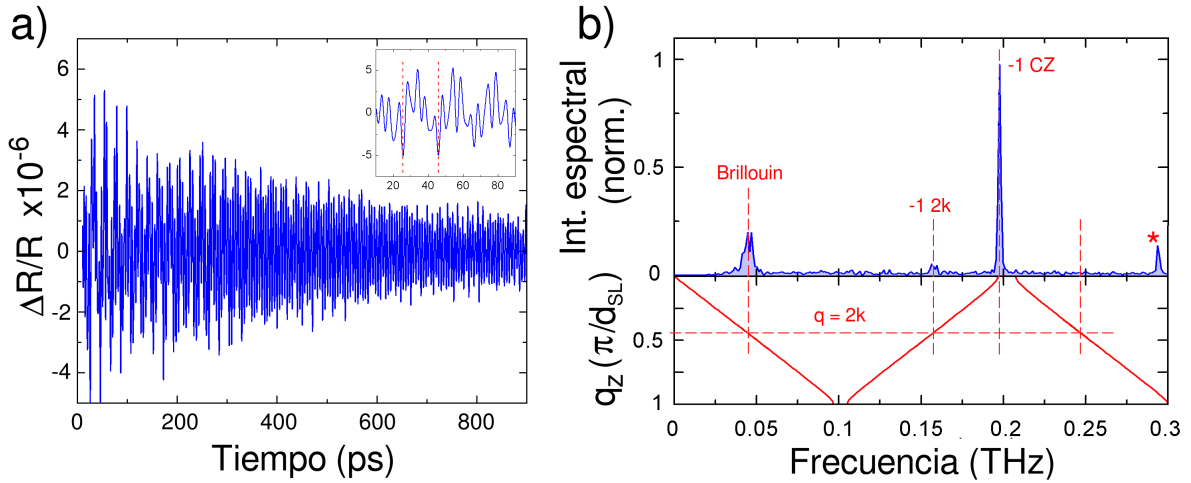


Figura 2.22: a) Reflectividad fonónica resuelta en tiempo de la muestra SL180 a la temperatura del nitrógeno líquido. La medición se realizó a una longitud de onda del láser de 794 nm. La ampliación muestra un detalle del batido. b) Transformada numérica de Fourier de la reflectividad resuelta en tiempo fonónica de la señal presentada en el panel a). Se incluye debajo el cálculo de la relación de dispersión LA para esta superred, donde la recta horizontal señala el vector de onda $q_z = 2k$. El pico marcado con un asterisco se corresponde con ruido del cual no se conoce la fuente.

de la minizona de Brillouin y no contribuyen al perfil de deformación impuesto por la generación.

Por medio del modelo presentado para el cálculo de los experimentos de pump-probe (sección §1.2.3) se simuló una medición realizada con el láser a 972 nm ($\sim 1,565$ eV), ya que se encontró que a esta longitud de onda la señal era particularmente intensa. La figura 2.23 presenta en su panel a) la comparación entre la medición y el cálculo de la reflectividad fonónica resuelta en tiempo. El panel b) de esta figura muestra un detalle del experimento y de la simulación, donde puede observarse la coincidencia entre ambos y las frecuencias de los dos modos dominantes: el modo de Brillouin y el -1 CZ. Los parámetros utilizados en el cálculo se corresponden con el índice de refracción complejo del GaAs ($n_a = 3,6 + i0.1$) y del AlAs ($n_b = 3,02$) [89, 162], las dimensiones de la superred (d_a y d_b) y las constantes elásticas presentes en la tabla 2.2. Para el AlAs se considero que su constante fotoelástica es nula por ser el material transparente a esta longitud de onda. Para el caso del GaAs, en cambio, la constante fotoelástica utilizada fue completamente real y, por ser el GaAs el único material fotoactivo, se transforma solo en una constante de proporcionalidad.

El buen acuerdo de la simulación con el experimento muestra que el modelo desarrollado es capaz de describir las principales características de esta clase de experimentos, como la relación de intensidades entre los distintos modos y sus dinámicas. El menor tiempo de observación del modo de Brillouin, que para tiempos mayores a ~ 400 ps desaparece de la señal, se encuentra relacionado con que este modo se propaga hacia el interior del sustrato. El modo -1 CZ, en cambio, posee una velocidad de grupo cercana

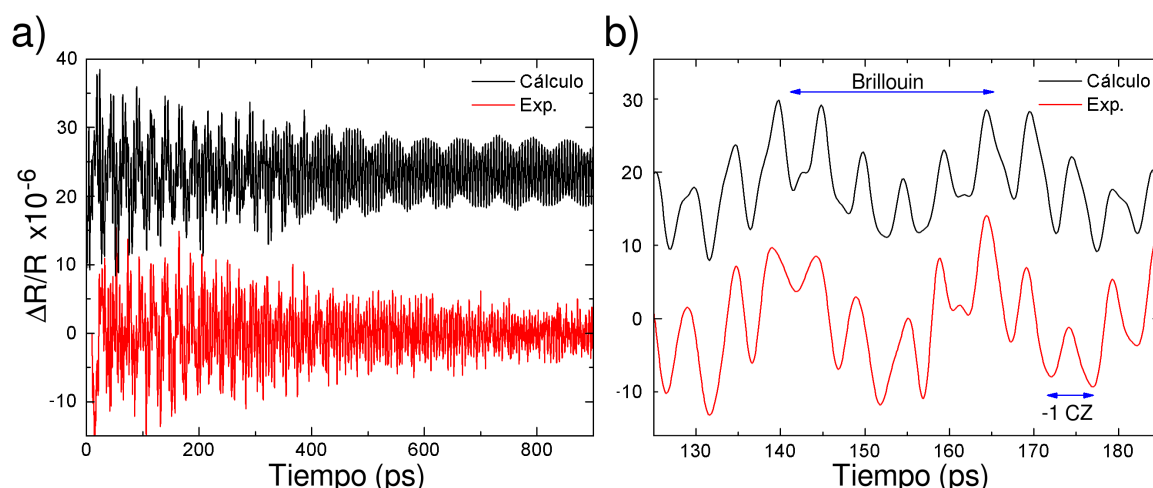


Figura 2.23: a) Comparación entre la medición y el cálculo de la reflectividad resuelta en tiempo para la muestra SL180. El experimento se realizó a temperatura de nitrógeno líquido y con el láser a 972 nm ($\sim 1,565$ eV). El panel b) presenta un detalle de la señal donde se aprecia la coincidencia entre la señal y la simulación.

a cero y permanece durante tiempos mayores en la región sensada por el probe.

Luego de poner a prueba el modelo para calcular la señal y obtener resultados satisfactorios, se decidió realizar experimentos en función de la longitud de onda para estudiar el acoplamiento resonante entre los fotones y los estados electrónicos de la superred. De manera análoga a lo realizado para la muestra SL60, se realizaron experimentos de pump-probe en torno a las distintas transiciones electrónicas de la muestra SL180. La figura 2.24 presenta la intensidad de los dos modos accesibles de mayor intensidad (Brillouin y -1 CZ) en función de la energía central de emisión del láser. En el panel inferior de dicha figura se muestra la reflectividad de la superred en función de la energía del haz incidente, medido con un haz continuo de 20 mW de potencia. Los picos en la intensidad espectral presentes en las gráficas son perfectamente resolubles y se corresponden con la resonancia electrónica de las transiciones $e1hh1$, $e1lh1$ y $e2hh2$. La intensidad de las resonancias para el modo de Brillouin y para el -1 CZ se encuentran normalizadas a la máxima intensidad de la resonancia para el modo -1 CZ. Para el caso del modo de Brillouin, con una intensidad menor, puede observarse que en algunas mediciones la intensidad de la señal es del orden del nivel de ruido.

La resonancia con las transiciones $e1hh1$ y $e2hh2$ poseen una mayor intensidad respecto a la resonancia con la transición $e1lh1$, presentando picos muy bien definidos y angostos a las correspondientes energías. El ancho a mitad de altura de las transiciones $e1hh1$ y $e2hh2$ es de aproximadamente 4 meV y 7 meV, respectivamente, mientras que el ancho espectral del pulso de pump es de $\sim 1,8$ meV. A diferencia de lo observado en la muestra SL60, el ancho del pulso permite hacer experimentos excitando los distintos estados electrónicos por separado.

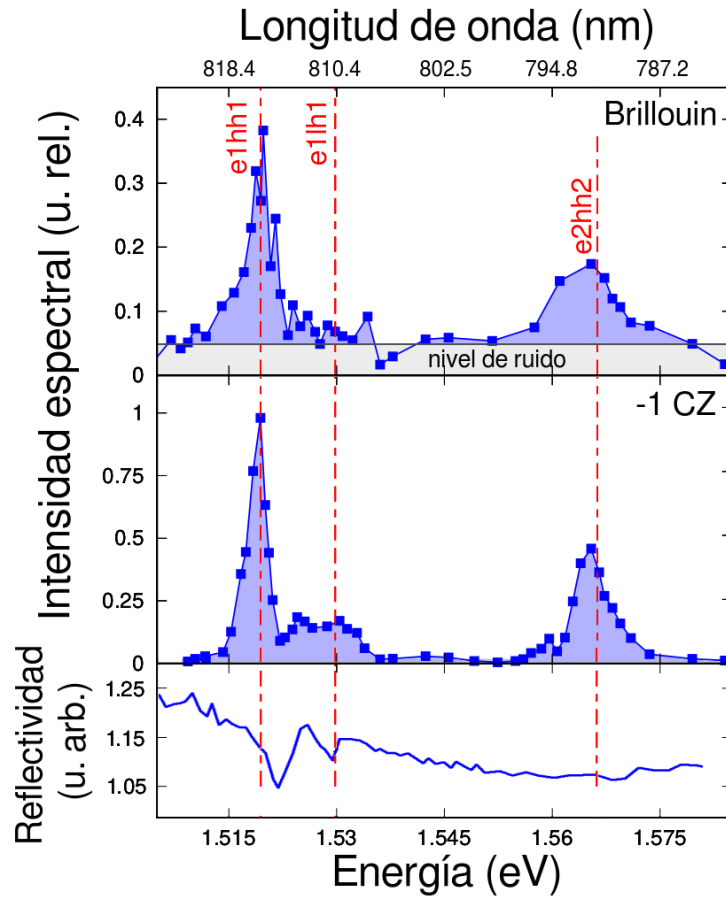


Figura 2.24: intensidad de los modos vibracionales de Brillouin y -1 CZ en función de la energía central de los pulsos pump y probe, obtenida en experimentos realizados sobre la muestra SL180 a temperatura de nitrógeno. En el panel inferior se presenta la reflectividad de la muestra (en unidades arbitrarias) medida con un haz continuo de 20 mW de potencia. La intensidad de los modos coherentes generados en la muestra es resonante con las transiciones electrónicas identificadas con líneas punteadas rojas como $e1hh1$, $e1lh1$ y $e2hh2$.

La menor intensidad relativa de la resonancia con la transición $e2hh2$ podría deberse a la polarización del pump y las distintas componentes de los estados que conforman las bandas hh y lh . De este modo, el campo eléctrico del pump tiene dirección en el plano xy de la muestra y puede acoplarse eficientemente con las componentes de los estados atómicos $|p_x\rangle$ y $|p_y\rangle$ que conforman las bandas lh y hh . Sin embargo, estas componentes participan menos en la conformación de la banda lh respecto a su participación en la banda hh , como se presentó anteriormente en las ecuaciones (2.7) y (2.8). En dichas expresiones, las componentes $|p_x\rangle$ y $|p_y\rangle$ son acompañadas por un factor $1/\sqrt{2}$ para la función de onda de los hh , y por un factor $1/\sqrt{6}$ para los lh .

Una forma de identificar la energía de una transición consiste en observar la absorción del sistema o, de forma equivalente, si observamos su reflectividad, esta presenta una caída de la intensidad del haz reflejado centrada en la energía de la transición. Para estas energías, una mayor cantidad de potencia del haz genera pares electrón-hueco. En el panel inferior de la figura 2.24 puede observarse cómo las caídas de la reflectividad,

correspondientes a las transiciones $e1hh1$ y $e1lh1$, se encuentran a energías levemente mayores a las correspondientes a las resonancias observadas en los experimentos de pump-probe, evidenciando un corrimiento a menor energía de la resonancia en dichos experimentos. La razón de este corrimiento, como se verá más adelante, podría estar relacionada con diferencias de temperatura entre los distintos experimentos.

Estos experimentos de pump-probe muestran que la generación y detección de modos coherentes en superredes poseen fuertes efectos de resonancia cuando la energía de fotón utilizada coincide con la energía de alguna transición electrónica. Por otra parte, las intensidades relativas de las distintas resonancias y sus anchos espectrales poseen información relativa a los estados electrónicos que intervienen en las diferentes transiciones. Como se expresó en la sección §1.2.3, tanto el proceso de generación como el de detección de modos coherentes poseen una gran complejidad y dependen de parámetros desconocidos, como el índice de refracción complejo de la muestra y la constante fotoelástica. La primera de estas variables fue estimada previamente partiendo de los índices de refracción complejos de los distintos materiales que componen la superred [ecuación (2.27)], sin embargo, esta expresión no incluye los efectos de resonancia con los estados electrónicos confinados en el sistema. La razón de esto se debe a que estos estados confinados son un efecto emergente de la estructura de la superred y no de los materiales por separado.

Comprender el efecto de generación resonante de modos acústicos coherentes en la muestra implica, no solo aplicar el modelo utilizado para realizar el cálculo de pump-probe presente en la sección §1.2.3 sino, también, modelar el efecto de resonancia en el índice de refracción complejo y en la constante fotoelástica de la superred. A continuación se presentan los modelos utilizados en cada caso.

Modelo del oscilador de Lorentz para el índice de refracción de una superred

Para describir la resonancia en el índice de refracción de la superred, más precisamente de los pozos cuánticos de GaAs, utilizaremos el modelo simple del oscilador de Lorentz o el modelo del átomo de Lorentz [107, 184]. Este modelo describe el cambio en la susceptibilidad dieléctrica de un sistema de niveles discretos debido a una transición o excitación electrónica. Al aplicar esta aproximación a una superred estamos suponiendo que la resonancia se encuentra dominada principalmente por los estados excitónicos y despreciando la influencia de las bandas parabólicas en el plano xy que el sistema posee.

Bajo esta aproximación la susceptibilidad dieléctrica χ en función de la energía de fotón del haz incidente $\hbar\omega_{in}$ es

$$\chi(\hbar\omega_{in}) = \frac{\alpha_n}{E_{eh}^2 - (\hbar\omega_{in})^2 - i\gamma\hbar\omega_{in}} \quad , \quad (2.31)$$

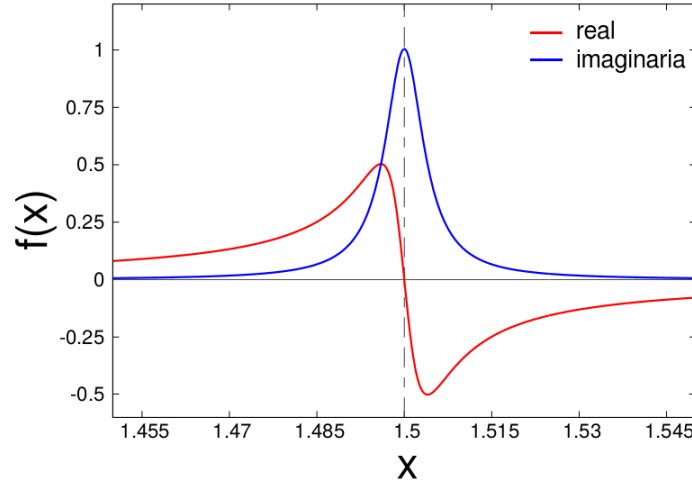


Figura 2.25: curva lorentziana compleja centrada en $x_0 = 1,5$, ancho de $\gamma = 0,008$ e intensidad $\alpha = 0,012$.

donde E_{eh} es la energía correspondiente a la frecuencia natural del oscilador o, en el caso de interés, de la transición electrónica, y γ el factor de atenuación, el cual define el ancho de la resonancia. Esta ecuación corresponde a una función lorentziana compleja como la presentada en la figura 2.25, donde la parte real de la ecuación describe una oscilación en torno a la energía E_{eh} y la parte compleja una curva aguda con un pico centrado en la energía E_{eh} . Teniendo en cuenta que el espesor de las capas de AlAs y GaAs en la muestra SL180 permite considerarla como un conjunto de pozos cuánticos no interactuantes, consideramos que cada pozo se comporta como un oscilador de Lorentz en torno a la energía de las diversas transiciones electrónicas permitidas. Considerando la relación entre la susceptibilidad dieléctrica y la permitividad dieléctrica de un medio, se obtiene para la permitividad dieléctrica relativa de los pozos cuánticos

$$\varepsilon_{QW}(\hbar\omega_{in}) = \varepsilon_b + \sum_n \frac{\alpha_n}{E_n^2 - (\hbar\omega_{in})^2 - i\gamma_n\hbar\omega_{in}}, \quad (2.32)$$

donde ε_b es la permitividad dieléctrica relativa del GaAs y la suma en n representa las distintas transiciones electrónicas posibles; en nuestro caso, estas son $e1hh1$, $e1lh1$ y $e2hh2$, cada una con una intensidad o fuerza de oscilador α_n . Debido a que la muestra es transparente para energías menores a la transición $e1hh1$, supondremos que ε_b es real y que posee una dependencia “suave” en este rango.

La expresión (2.32) permite calcular el índice de refracción complejo de los pozos cuánticos como

$$n_{QW}(\hbar\omega_{in}) = \sqrt{\varepsilon_{QW}(\hbar\omega_{in})}, \quad (2.33)$$

y el índice de refracción efectivo de toda la superred por medio de la expresión (2.27).

Finalmente, el índice de refracción complejo de la muestra depende de un grupo de parámetros de ajuste que describen características propias de los estados electrónicos

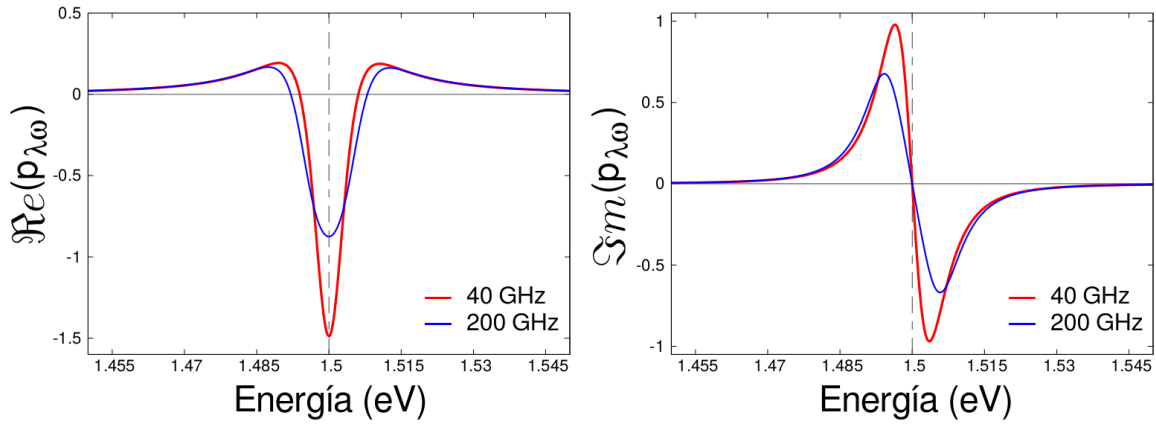


Figura 2.26: parte real e imaginaria de la expresión (2.36) para la dependencia en $\hbar\omega_{in}$ de la constante fotoelástica. Se grafica $p_{\lambda\omega}$ para el caso del fonón de Brillouin (~ 40 GHz) y el $-1 CZ$ (~ 200 GHz). Se utilizó $E_{eh} \simeq E_{e'h} = 1,5$ eV y $\gamma = 0,008$ eV. La función $p_{\lambda\omega}$ se encuentra normalizada por una constante arbitraria.

confinados, como α_n , γ_n y E_n . Los parámetros restantes, se encuentran relacionados a constantes físicas de los materiales que componen la superred y que pueden encontrarse en la literatura.

Modelo de la densidad electrónica para la constante fotoelástica de una superred.

Debido a que el proceso Raman tiene grandes similitudes con el proceso de detección fotoelástica, se decidió modelar la resonancia en la constante fotoelástica partiendo del modelo introducido en la referencia [70] para describir la resonancia en los experimentos Raman de superredes. El modelo utilizado se denomina modelo de “densidad electrónica de Raman” (*Brillouin-Raman electronic density*) e interpreta la constante fotoelástica de la expresión (1.15) (sección §1.2.2) a partir del modelo microscópico del proceso Raman [expresión (1.17), sección §1.2.2].

Bajo una interpretación cuántica de la interacción del pulso probe con la muestra, la función de detección \mathcal{P}_λ posee una expresión similar a la expresión (1.17). Para una única transición electrónica esta toma la forma ³

$$\mathcal{P}_\lambda(\hbar\omega_{in}) \propto \sum_{l=\pm 1} \frac{\langle h | \mathcal{H}_{er}^{sc} | e' \rangle \langle e' | \mathcal{H}_{dp} | e \rangle \langle e | \mathcal{H}_{er}^{in} | h \rangle}{(\hbar\omega_{in} + l\hbar\omega_\lambda - E_{e'h} + i\gamma_{e'h})(\hbar\omega_{in} - E_{eh} + i\gamma_{eh})}, \quad (2.34)$$

donde e , e' y h son los autoestados del electrón y del hueco y E_{eh} y γ_{eh} son la energía y el ensanchamiento homogéneo de la transición eh , respectivamente. Al igual que en el proceso Raman, esta expresión representa la interacción del pulso probe con el material, en la cual la interacción H_{er}^{in} genera de un par e - h , la creación o absorción de un fonón

³De manera análoga al proceso Raman, existen términos adicionales provenientes de la permutación en el orden de los procesos. Estos términos son omitidos por poseer una menor importancia relativa.

por parte del par e - h es a través de H_{dp} y la recombinación del par e - h a través de H_{er}^{sc} . Para cada transición eh existirán dos sumandos, uno correspondiente a la absorción y otro a la emisión de un fonón de energía $\hbar\omega_\lambda$ en el proceso. $\hbar\omega_{in}$ y $\hbar\omega_{in} \pm \hbar\omega_\lambda = \hbar\omega_{sc}$ son la energía del fotón incidente y dispersado, respectivamente.

Suponiendo que el numerador de ambos sumandos (el correspondiente a “+” y a “-”) es aproximadamente igual, la expresión (A.3) puede factorizarse se de la forma

$$\mathcal{P}_\lambda(\hbar\omega_{in}) = |p_{\lambda\omega} \langle h | \mathcal{H}_{er}^{sc} | e' \rangle \langle e' | \mathcal{H}_{dp} | e \rangle \langle e | \mathcal{H}_{er}^{in} | h \rangle|^2, \quad (2.35)$$

donde

$$p_{\lambda\omega} = \frac{1}{\hbar\omega_{in} - E_{eh} + i\gamma_{eh}} \left(\frac{1}{\hbar\omega_{in} - \hbar\omega_\lambda - E_{e'h} + i\gamma_{e'h}} + \frac{1}{\hbar\omega_{in} + \hbar\omega_\lambda - E_{e'h} + i\gamma_{e'h}} \right) \quad (2.36)$$

puede ser interpretado como la dependencia espectral de la constante fotoelástica y contiene los efectos de resonancia. La figura 2.26 presenta la gráfica de la expresión (2.35) para dos casos particulares, $\omega_\lambda = 2\pi \times 40$ GHz y $\omega_\lambda = 2\pi \times 200$ GHz, ya que la constante fotoelástica posee una dependencia con la frecuencia del fonón. Estos casos corresponden a los modos de Brillouin y -1CZ de la superred. Como puede observarse, la resonancia es más aguda e intensa cuando menor es la frecuencia del modo. Un detalle interesante del modelo consiste en que, lejos de la transición electrónica E_{eh} , la constante fotoelástica es real ya que la parte imaginaria tiende a cero más rápidamente. En el entorno de la transición electrónica la componente imaginaria posee un módulo mayor que la componente real y exactamente en la resonancia, la constante fotoelástica vuelve a ser completamente real. El buen acuerdo entre la simulación y el experimento presentado en la figura 2.23, donde el sistema se encuentra en resonancia con la transición $e2hh2$, se debe a que en la simulación se utilizó para el GaAs una constante fotoelástica real.

Si las partículas que interactúan con la red son los electrones en la banda de conducción, $\langle e' | \mathcal{H}_{dp} | e \rangle$ puede reescribirse en la expresión (2.35) en función del potencial de deformación de la banda de conducción D_e y de las funciones de onda envolventes $\phi_{e'}$ y ϕ_e de los estados electrónicos e y e' , respectivamente, de la forma [70]

$$\mathcal{P}_\lambda(\hbar\omega_{in}) = p_{\lambda\omega} \int_z \langle h | H_{er}^{sc} | e' \rangle \langle e | H_{er}^{in} | h \rangle \phi_{e'}^*(z) \phi_e(z) D_e \partial_z u(z) dz. \quad (2.37)$$

Ambos estados electrónicos implicados en la interacción, $\phi_{e'}$ y ϕ_e , se encuentran en la banda de conducción separados por una energía muy baja, correspondiente a la del fonón acústico $\hbar\omega_\lambda$. Si la interacción con la red es por parte de los huecos, puede escribirse una expresión similar a (2.37) con el potencial de deformación de la banda de valencia D_h y de las funciones de onda envolventes de los huecos $\phi_{h'}$ y ϕ_h [70].

La expresión (2.37) es similar a la presentada en la sección §1.2.2 para el modelo fotoelástico de la sección eficaz Raman [ecuación (1.15)].

El producto de las funciones de onda envolventes puede ser interpretado como la dependencia espacial (en z) de la constante fotoelástica (p_z), de modo que

$$p(\omega_{in}, z) = 2p_{\lambda\omega}(\omega_{in}) p_z(z) , \quad (2.38)$$

donde el factor 2 proviene de suponer que tanto los electrones como los huecos pueden interactuar con la red con la misma probabilidad. Suponiendo que ambos estados electrónicos se encuentran en el mismo estado confinado, por ejemplo el $e1$, p_z será el cuadrado de la función de onda envolvente del estado $e1$. Como la muestra utilizada posee capas de GaAs de gran espesor, la función de onda envolvente de los electrones y los huecos dentro de cada capa de GaAs puede aproximarse por las funciones correspondientes a pozos cuánticos de paredes infinitas [163]. Para el caso de los estados electrónicos $e1$, $hh1$ y $lh1$ la dependencia espacial de la constante fotoelástica en la capa de GaAs de espesor d_a será

$$p_{z1}(z) = \sin^2 \left(\frac{\pi z}{d_a} \right) , \quad (2.39)$$

y para los estados $e2$ y $hh2$,

$$p_{z2}(z) = \sin^2 \left(\frac{2\pi z}{d_a} \right) . \quad (2.40)$$

La expresión (2.38) junto con las dependencias espaciales de las expresiones (2.39) y (2.40) permiten calcular la forma funcional de la constante fotoelástica p_{QW} de los pozos cuánticos de la superred.

Simulación de los experimentos de pump-probe en resonancia con los estados electrónicos confinados

Habiendo descrito los modelos utilizados para el cálculo de la señal de pump-probe (sección §1.2.3), el índice de refracción de la superred n_{SL} y la constante fotoelástica p_{QW} de los pozos cuánticos de GaAs, nos dedicaremos ahora a la simulación de los experimentos. El ajuste de los cálculos a los experimentos nos permitirá obtener los parámetros que describen las distintas resonancias. Si bien existe una gran cantidad de parámetros a ajustar, todos ellos poseen sentido físico, por lo que sus magnitudes se encuentran acotadas.

El panel a) de la figura 2.27 muestra el espectro de fonones generado en la región correspondiente al modo de Brillouin para dos mediciones de pump-probe a distinta longitud de onda, 814,9 nm (curva roja) y 813,6 nm (curva azul). Debido a que este

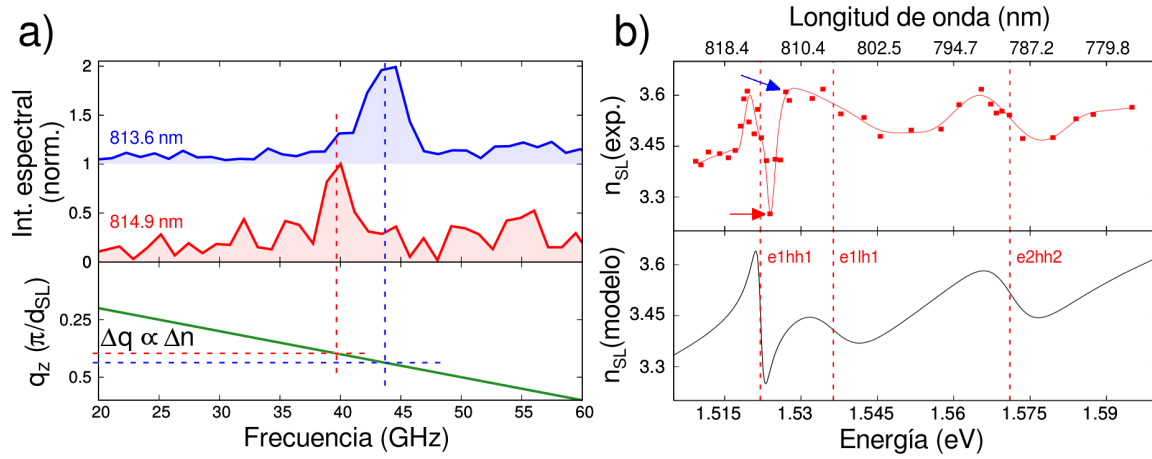


Figura 2.27: a) Espectro del modo de Brillouin para dos mediciones de pump-probe a distinta longitud de onda, 814,9 nm (curva roja) y 813,6 nm (curva azul). Debajo se presenta la relación de dispersión de la SL donde se muestra el cambio en el vector de onda correspondiente a la variación de la posición del modo. b) Índice de refracción de la superred medido [$n_{SL}(exp.)$] y calculado por medio del modelo del oscilador de Lorentz [$n_{SL}(modelo)$]. En la gráfica superior se señala con flechas el índice de refracción obtenido de las mediciones presentadas en el panel a) y la línea roja continua, a modo de guía para el ojo, describe el comportamiento del índice de refracción de la superred en torno a las distintas transiciones.

modo tiene un vector de onda $q \simeq 2k = 4\pi n_{SL}/\lambda_{op}$, es posible estimar, a través de la velocidad de grupo efectiva del sonido, la componente real del índice de refracción de la superred como se muestra en la relación de dispersión graficada en la parte inferior del panel a). En el panel b) de la figura 2.27, la gráfica superior muestra el índice de refracción de la superred estimado para cada medición [$n_{SL}(exp.)$] en que el modo de Brillouin es claramente observable. Sobre la figura, se señaló con flechas de color azul y rojo los respectivos índices de refracción obtenidos para las mediciones graficadas en azul y rojo en el panel a). Si bien la determinación del índice de refracción de la superred por este método posee una gran incerteza relativa, describe aproximadamente su comportamiento, indicado por medio de la línea roja continua. La dependencia de n_{SL} con la longitud de onda no es suave y posee oscilaciones agudas en torno a la posición de la resonancia $e1hh1$ y oscilaciones algo más suaves para las transiciones restantes.

En el panel b) de la figura 2.27, la gráfica inferior presenta el índice de refracción ajustado por medio de osciladores de Lorentz [$n_{SL}(modelo)$] según las expresiones (2.32) y (2.33). Las líneas punteadas verticales indican la posición de los distintos osciladores identificados por medio de la transición que representan. Como puede observarse, el modelo logra reproducir las características principales, correspondientes a la oscilación del índice de refracción para las transiciones $e1hh1$ y $e2hh2$. En la región intermedia es donde se observan la mayor cantidad de diferencias, particularmente a las energías correspondientes a la transición $e1lh1$. Los parámetros ajustados para el cálculo de n_{SL} y n_{QW} se encuentran presentados en la tabla 2.6. Estos parámetros

Tabla 2.6: parámetros utilizados para el cálculo del índice de refracción de la superred presente en el panel b) de la figura 2.27 (“ajuste 1”). Para la permitividad dieléctrica relativa del GaAs se utilizó una función lineal que, en torno a las transiciones, implica un índice de refracción entre 3.38 y 3.88, similar al obtenido en la literatura para este material (3.61) [89, 162].

Magnitud	Valor
ε_a	$48,1 \times \hbar\omega_{in} - 61,3$
ε_b	9.12 [89]
α_{e1hh1}	0,012
E_{e1hh1}	1,522 eV
γ_{e1hh1}	2 meV
α_{e1lh1}	0,050
E_{e1lh1}	1,536 eV
γ_{e1lh1}	18 meV
α_{e2hh2}	0,050
E_{e2hh2}	1,571 eV
γ_{e2hh2}	15 meV

proveyeron los valores iniciales con los cuales se procedió a ajustar los cálculos a los experimentos. Este ajuste del índice de refracción por medio de la posición del modo de Brillouin lo denominaremos “ajuste 1”.

Para el caso de $p_{\lambda\omega}$, se supuso que el ancho de los estados electrónicos en el proceso de detección [expresión (2.36)] es el mismo que el derivado por medio del modelo del oscilador de Lorentz para los estados excitónicos. De este modo, el único parámetro libre relativo a la constante fotoelástica de una transición particular $p_{eh}(\omega_{in,z})$ es un factor de proporcionalidad que llamaremos p_{eh} .

La figura 2.28 muestra en cuatro gráficas los resultados principales de las simulaciones realizadas. Los dos paneles inferiores presentan en verde la intensidad del modo de Brillouin y el -1 CZ obtenida en las simulaciones superpuestas a las intensidades obtenidas experimentalmente (cruces rojas, ya mostrada en la figura 2.24). Al comparar los experimentos con las simulaciones, puede observarse que los modelos implementados reproducen las características más importantes de la intensidad de los modos generados en los experimentos de pump-probe. Para el caso del modo de Brillouin, debe tenerse en cuenta que el ruido de la medición dificulta la observación de su comportamiento, aunque se logra distinguir que los anchos calculados son menores a los obtenidos experimentalmente.

Los dos paneles superiores de la figura 2.28 muestran el cálculo del índice de refracción y de la constante fotoelástica de los pozos cuánticos. Los parámetros utilizados, presentes en la tabla 2.7, son aquellos para los cuales mejor ajusta el cálculo de las intensidades de los modos al experimento. Este segundo ajuste del índice de refracción de los pozos cuánticos lo denominaremos “ajuste 2”. Estos parámetros fueron obtenidos variando iterativamente, en un primer paso, los parámetros relativos al índice de refrac-

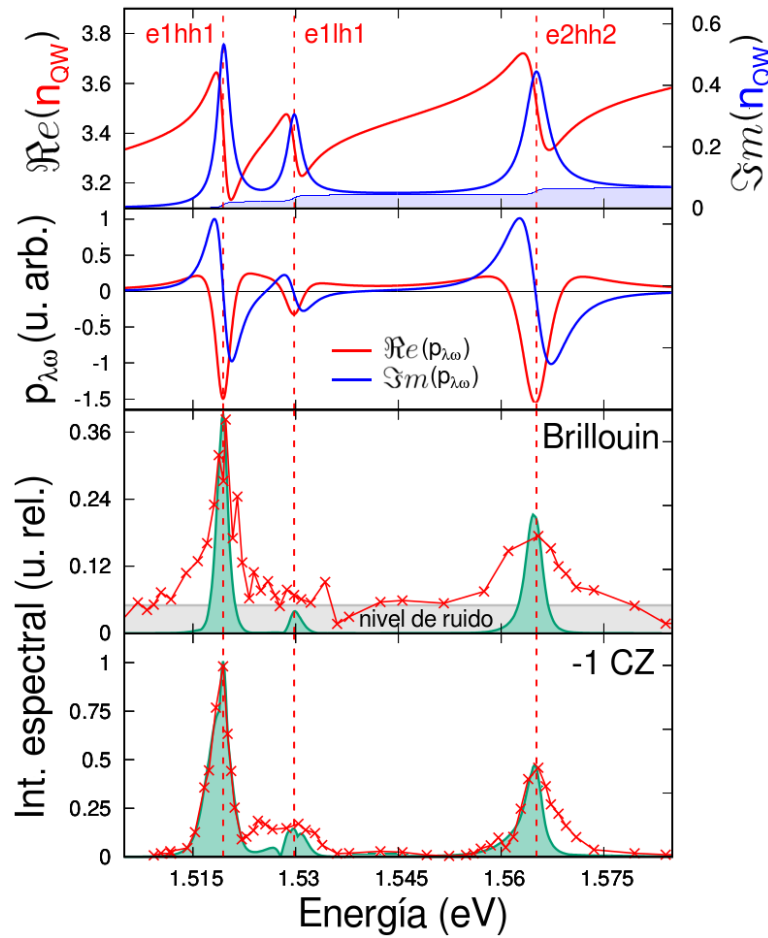


Figura 2.28: las dos gráficas superiores se corresponden con el cálculo del índice de refracción complejo de los pozos cuánticos (n_{QW}) y de la constante fotoelástica ($p_{\lambda\omega}$). Estas funciones fueron las utilizadas para simular los experimentos de pump-probe. El sombreado azul en la componente imaginaria del índice de refracción se corresponde con una absorción residual a energías mayores de cada transición. Las gráficas inferiores presentan las mediciones de la intensidad del modo de Brillouin y -1 CZ en función de la energía de fotón a la cual se realiza el experimento (cruces y líneas rojas) y la intensidad simulada de estos modos (curva verde).

ción presentes en la la tabla 2.6 y, luego, la intensidad de la constante fotoelástica de cada transición. En el caso del índice de refracción, se tuvo especial cuidado en que los parámetros elegidos no provocaran variaciones por fuera de las amplitudes observadas experimentalmente y presentes en el panel b) de la figura 2.27.

Para el índice de refracción propuesto por medio del modelo simple del oscilador de Lorentz se introdujo, además, una absorción residual constante luego de cada transición a energías mayores. Este comportamiento describe la presencia de estados accesibles con densidad espectral constante (propia de los sistemas bidimensionales) para cada transición de la superred. Si bien este fondo residual no posee gran influencia sobre las resonancias, permite que entre las transiciones $e1lh1$ y $e2hh2$ se observe el modo -1 CZ. En el panel correspondiente al índice de refracción, esta absorción residual se presenta sombreada en azul.

Tabla 2.7: parámetros utilizados para el cálculo del índice de refracción y de la constante fotoelástica de los pozos cuánticos (“ajuste 2”). Las funciones resultantes se encuentran en la figura 2.28.

Magnitud	Valor
ε_a	$32 \times \hbar\omega_{in} - 37,5$
α_{e1hh1}	0,012
E_{e1hh1}	1,5194 eV
γ_{e1hh1}	2,2 meV
p_{e1hh1}	1
α_{e1lh1}	0,007
E_{e1lh1}	1,5297 eV
γ_{e1lh1}	2,5 meV
p_{e1lh1}	0,4
α_{e2hh2}	0,018
E_{e2hh2}	1,565 eV
γ_{e2hh2}	4 meV
p_{e2hh2}	3,4

Si bien el acuerdo general es bueno, al comparar los parámetros presentados en ambas tablas (la correspondiente al ajuste 1 2.6 y la correspondiente al ajuste 2 2.7), pueden observarse varias diferencias. Para empezar, en el primer ajuste, derivado de la posición del modo de Brillouin, la energía a la cual se observan las transiciones es mayor que en el segundo ajuste (~ 4 meV para la transición $e1hh1$ y ~ 6 meV para las restantes). La razón de esto podría estar relacionada al calentamiento de la muestra por parte del pulso pump y su posterior enfriamiento hacia la temperatura de equilibrio con el nitrógeno líquido. Como se expresó anteriormente, la temperatura desplaza las transiciones electrónicas a energías menores. En el primer caso, el índice de refracción observado se deriva del comportamiento resuelto en tiempo del modo de Brillouin, cuando la muestra vuelve al equilibrio térmico. El segundo caso, en cambio, corresponde al índice de refracción observado tras la generación resonante de modos acústicos, proceso que ocurre “al tiempo” que el pulso pump es absorbido y la muestra aumenta su temperatura. Si esta hipótesis es correcta, los dos índices de refracción obtenidos corresponderían a dos momentos distintos del experimento, uno inmediatamente luego de la excitación y otro posterior.

El ancho de los estados electrónicos es también distinto en ambos ajustes, coincidiendo solamente en el caso de la transición de menor energía, la $e1hh1$. Para las demás transiciones, el ajuste realizado por medio de la posición del modo de Brillouin da como resultado anchos mucho mayores. El ancho de estas transiciones es inversamente proporcional al tiempo de vida media de los diferentes estados excitónicos. Si, al igual que en el caso anterior, esto se debe a diferencias relativas a los distintos “momentos” en los cuales se observa la muestra, esto podría significar que la vida media

de los estados excitónicos superiores es mayor inmediatamente luego de la excitación y se reduce fuertemente a tiempos posteriores. Esta observación es indicio de posibles efectos de saturación en la cantidad de portadores excitados. Los portadores en los estados electrónicos superiores se desexcitan rápidamente hacia los estados de menor energía, en este caso el $e1$ y el $hh1$. Si estos estados están ocupados, la desexcitación es menos probable y los estados excitónicos superiores poseen un tiempo de vida mayor. Es decir, al momento de la excitación, la cantidad de pares electrón-hueco podría ser suficiente como para “saturar” de portadores las bandas de menor energía.

Por último, la dependencia espacial de la constante fotoelástica de los estados $e2$ y $hh2$ (p_{z2}) se anula en el centro del pozo cuántico a la vez que $\partial_z u$ para el modo $-1 CZ$ posee un máximo. Como resultado de esto, la función de detección fotoelástica \mathcal{P}_λ en resonancia con la transición $e2hh2$ se encuentra fuertemente reducida [ver expresión (1.67) de la sección §1.2.3]. Por esta razón, en los cálculos fue necesario utilizar una constante de proporcionalidad fotoelástica p_{e2hh2} intensa en relación a la utilizada para las otras dos resonancias. Una vez más, la posible explicación consiste en los efectos de saturación, que podrían ser más intensos para la transición de menor energía y, por consiguiente, esta se observa con menor intensidad relativa.

Para determinar si estas últimas observaciones son correctas se decidió realizar experimentos de pump-probe resonante en función de la potencia media del pulso de pump. Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

Comportamiento en función de la potencia de los experimentos de pump-probe en resonancia

Si las observaciones descritas al comparar los distintos ajustes del índice de refracción se deben a efectos de “saturación” de las bandas electrónicas, entonces debería encontrarse en los experimentos una fuerte dependencia con la potencia del pulso pump. Por este motivo, se repitieron los experimentos de pump-probe resonante en función de la potencia del pump, variándola entre 10 mW y 100 mW de potencia media. Todas las mediciones se realizaron con la muestra en el crióstato refrigerado con nitrógeno líquido y utilizando una potencia para el probe del 10 % de la del pump. Por medio de estos experimentos se obtuvo, para cada potencia utilizada, la intensidad del modo $-1 CZ$ en función de la longitud de onda a la cual se realizó el experimento, de manera análoga a lo presentado en la figura 2.24 para una potencia media del pump de 20 mW. Para cada potencia fue posible determinar la máxima intensidad del modo $-1 CZ$ en resonancia con las transiciones $e1hh1$, $e1lh1$ y $e2hh2$.

El panel a) de la figura 2.29 presenta la posición del pico de la resonancia con la transición $e1hh1$ en función de la potencia media del pump con la cual se realizó el experimento de pump-probe. La flecha azul señala la posición obtenida en el experimento

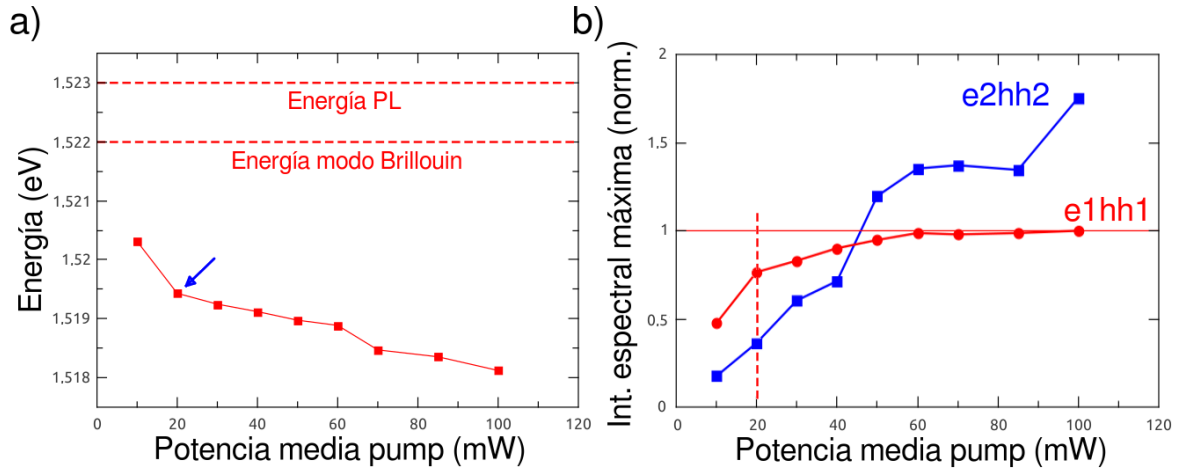


Figura 2.29: a) Energía de la transición $e1hh1$ en función de la potencia media del pulso de pump obtenida de la posición de la resonancia del modo -1 CZ. La flecha azul señala la posición derivada del experimento presente en la figura 2.24. Con línea punteada se indica la energía a la cual se observa esta transición mediante el ajuste de la posición del modo de Brillouin (ajuste 1), y en los experimentos de fotoluminiscencia (PL). b) Máxima intensidad del modo -1 CZ en resonancia con las transiciones $e1hh1$ y $e2hh2$ en función de la potencia media del pulso pump. La línea punteada indica las intensidades del modo -1 CZ en resonancia con las transiciones $e1hh1$ y $e2hh2$ en los experimentos realizados con una potencia del pump de 20 mW presentes en la figura 2.24.

presentado en la figura 2.24 con 20 mW de potencia media del pump. Las dos líneas punteadas indican las energías estimadas por medio del ajuste de la posición del modo de Brillouin (ajuste 1) y a través de los experimentos de fotoluminiscencia (PL) de la transición $e1hh1$. Como puede observarse, en todos los casos la energía de la transición se ve reducida en relación a la observada para la fotoluminiscencia (PL). La razón de esto se debe al calentamiento efectivo de la muestra en los distintos experimentos de pump-probe, por lo que la menor energía a la cual se observa esta transición indicaría una mayor temperatura del sistema. De este modo, la energía a la cual se observa la transición mediante el ajuste de la posición (frecuencia) del modo de Brillouin (ajuste 1) debe ser interpretada como resultado de la temperatura media de la muestra a lo largo del experimento realizado con 20 mW de potencia media del pump. Esta temperatura es mayor que en el experimento de fotoluminiscencia, donde la potencia del láser utilizada es de 5 mW, pero mucho menor a la temperatura alcanzada en los diferentes experimentos al momento de la incidencia del pump en la muestra, es decir, en los instantes en que la muestra es excitada.

Suponiendo que el corrimiento en la energía de los estados confinados es por el corrimiento del gap semiconductor del GaAs debido al calentamiento, es posible estimar la variación de la temperatura en los diferentes experimentos. Utilizando la formula empírica para la dependencia del gap semiconductor del GaAs [89, 162]

$$E_a = 1,519 - \frac{5,405 \times 10^{-4} T^2}{T + 204}, \quad (2.41)$$

diferenciándola y evaluándola a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K), se obtiene que por cada meV de corrimiento existe un aumento de la temperatura de $\sim 3,8$ K. Es decir que, respecto al experimento de fotoluminiscencia, la energía de la transición obtenida al ajustar la posición del modo de Brillouin (ajuste 1) implica una temperatura $\sim 3,8$ K mayor y, para el experimento con 100 mW de potencia media del pump, de ~ 19 K mayor. Esta estimación muestra el efecto del calentamiento de la superred en los experimentos de pump-probe, particularmente la fuerte variación de la temperatura del sistema a lo largo de la ventana de tiempo de medición.

Para describir el efecto de un pulso intenso sobre la muestra existe en la literatura un modelo denominado “aproximación de las dos temperaturas” (*two-temperatures approximation*) [185], en el cual no nos extenderemos. Este modelo describe un cristal (normalmente metálico) como un conjunto de iones que conforman la red y un plasma electrónico. La absorción impulsiva de un pulso electromagnético por parte de los estados electrónicos excita el plasma electrónico aumentando fuertemente su temperatura. Posteriormente, el plasma interactúa con la red entregándole parte de su energía térmica y llegando al equilibrio térmico. La temperatura final del sistema es cercana a la temperatura original de la red, ya que el calor específico de la red es muy superior al calor específico del plasma caliente. Esta aproximación puede extenderse hacia materiales semiconductores considerando el gap semiconductor y la distribución térmica de pseudoequilibrio de los electrones y los huecos en las bandas de conducción y de valencia, respectivamente. Bajo esta aproximación, la temperatura obtenida por medio del ajuste 1 se corresponde con la temperatura de equilibrio entre el plasma electrónico y la red luego de la excitación impulsiva. Sin embargo, no es del todo claro que la temperatura a la cual se observa la resonancia con la transición $e1hh1$ se corresponda con la temperatura del plasma electrónico, ya que la resonancia en la generación de fonones incluye la interacción del plasma electrónico con la red.

La saturación en la generación de fonones se evidencia al comparar la intensidad del modo -1 CZ en resonancia con las transiciones $e1hh1$ y $e2hh2$ en función de la potencia del pump, como se presentan en el panel b) de la figura 2.29. Los efectos de saturación en la intensidad del modo -1 CZ en resonancia con la transición $e1hh1$ se observan para potencias relativamente bajas, mientras que para la transición $e2hh2$, en cambio, puede observarse que la intensidad de la señal aumenta de manera aproximadamente lineal. Para potencias del pump por encima de los ~ 40 mW, la resonancia con la transición $e2hh2$ se hace más intensa que con la $e1hh1$. No fue posible realizar experimentos con potencias menores a 10 mW para el pump ya que la relación señal ruido se hacía muy baja. En el rango de potencias utilizadas los efectos de saturación con la transición $e2hh2$ no son claros.

Para interpretar este efecto de saturación simplificaremos el sistema, suponiendo

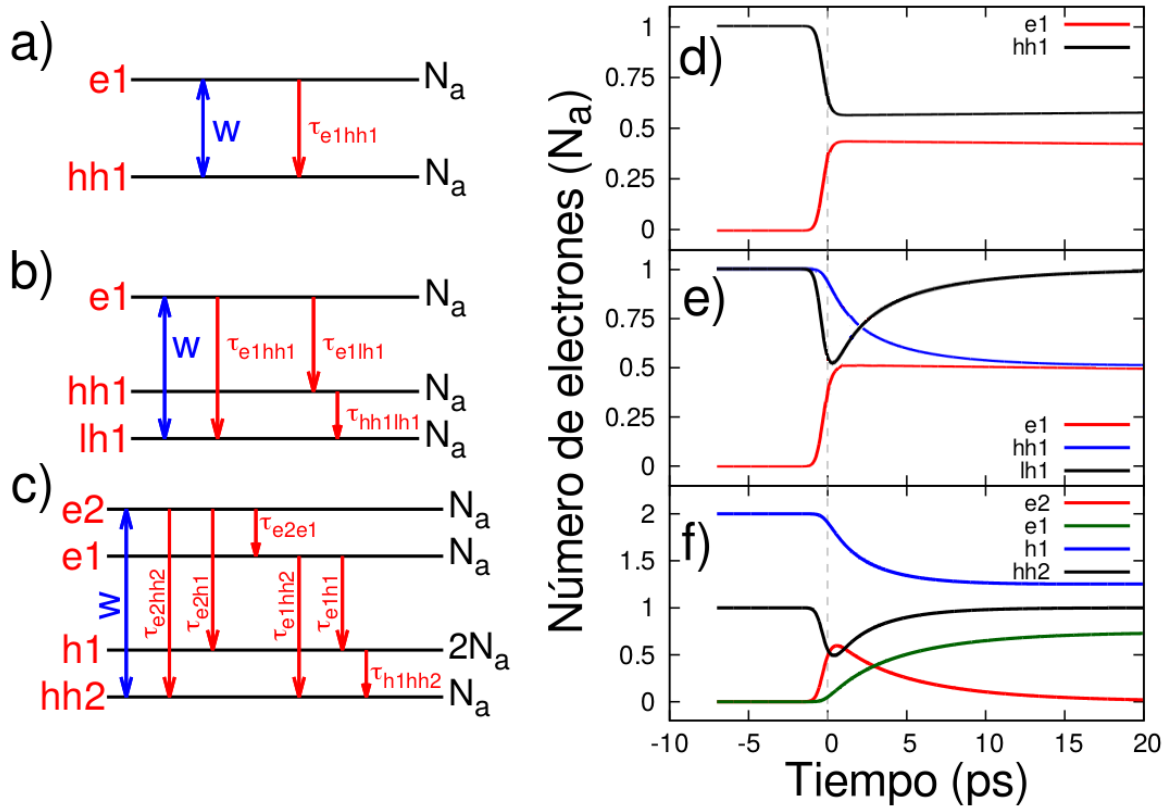


Figura 2.30: a), b) y c) Esquemas de los niveles y transiciones implicadas en la resonancia $e1hh1$, $e1lh1$ y $e2hh2$, respectivamente. La doble flecha azul representa el mecanismo de excitación por el pulso pump y las flechas rojas las distintas desexcitaciones posibles. d), e) y f) Gráficas de la dinámica de la población de los diferentes estados para las transiciones $e1hh1$, $e1lh1$ y $e2hh2$, respectivamente.

que cada transición ocurre entre estados discretos y estimando la población de cada estado por medio de ecuaciones de tasa de emisión y absorción [111]. Para relacionar la población de los distintos estados electrónicos con la intensidad del modo acústico generado en resonancia, supondremos que esta intensidad es proporcional a la cantidad de electrones promovidos a la banda de conducción (BC). En este caso, debe recordarse que la conservación de paridad en las transiciones electrónicas entre estados confinados solo ocurre para los mecanismos de decaimiento por emisión o absorción de un fotón. Si, en cambio, este decaimiento ocurre por mecanismos no radiativos, no existe dicha limitación, pudiendo existir transiciones cualquiera sean los estados implicados. La figura 2.30 esquematiza esta aproximación para la resonancia de cada transición estudiada. En el panel a) se presentan los estados correspondientes a la transición $e1hh1$. La doble flecha azul representa el mecanismo de excitación por el pulso pump, el cual puede promover electrones a la subbanda $e1$ o provocar la emisión estimulada de fotones desexcitando electrones en $e1$. La flecha roja representa el mecanismo de decaimiento espontáneo, caracterizado por un tiempo de decaimiento τ_{e1hh1} que engloba los mecanismos de emisión radiativos y no radiativos. El estado $hh1$ posee una cantidad N_a desconocida de estados accesibles los cuales, en equilibrio y sin temperatura, se en-

cuentran completamente llenos de electrones. El primer nivel de la BC posee también N_a estados accesibles que, en cambio, se encuentran vacíos. El panel b) representa la resonancia entre los estados $e1$ y $lh1$. Como puede observarse, al igual que para la transición $e1hh1$, la absorción y la emisión estimulada corresponden a los efectos del pump sobre el sistema estudiado. En este caso, la existencia de un estado intermedio ($hh1$) introduce nuevas transiciones intermedias posibles. Finalmente, el panel c) representa la resonancia $e2hh2$. Los estados $hh1$ y $lh2$ fueron, por simplificación, reemplazados por un único estado $h1$ con $2N_a$ estados electrónicos. La existencia de una mayor cantidad de estados intermedios implica una mayor cantidad de transiciones posibles, así como una mayor cantidad de electrones implicados en la excitación y relajación del sistema.

Para la transición $e1hh1$, la variación de la cantidad de electrones en el estado $e1$ es representada por

$$\frac{1}{N_a} \frac{dN_{e1}}{dt} = -\frac{N_{e1}}{N_a} \frac{N_a - N_{hh1}}{N_a} \frac{1}{\tau_{e1hh1}} + w \left(\frac{N_{hh1}}{N_a} \frac{N_a - N_{e1}}{N_a} - \frac{N_{e1}}{N_a} \frac{N_a - N_{hh1}}{N_a} \right), \quad (2.42)$$

donde N_{e1} y N_{hh1} son el número de electrones en los estados $e1$ y $hh1$, respectivamente. El primer sumando de la expresión se corresponde con el término de decaimiento espontáneo desde $e1$ hacia $hh1$, tanto por mecanismos radiativos como por no radiativos. Es por esto que los factores que acompañan a $1/\tau_{e1hh1}$ representan la probabilidad de encontrar un electrón en el estado $e1$ [N_e/N_a] y de encontrar un espacio libre en el estado $hh1$ [$(N_a - N_h)/(N_a)$]. En el sumando de la derecha representan la probabilidad de absorción [$(N_{hh1}/N_a)(N_a - N_{e1})/N_a$] y de emisión [$(N_{e1}/N_a)(N_a - N_{hh1})/N_a$]. Estos procesos se encuentran estimulados por el flujo ϕ de fotones en el medio, el cual se encuentra considerado en el factor [111]

$$w = \phi \alpha_{e1hh1} g(E_{e1hh1}), \quad (2.43)$$

donde α_{e1hh1} es la fuerza de oscilador de la transición y $g(E_{e1hh1}) = 1$ su forma de línea lorentziana valuada en la energía de la transición. Suponiendo que el flujo de fotones del pump toma una forma gaussiana centrada en cero, se obtiene

$$\phi = \frac{2T\bar{P}\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{2}AE_{e1hh1}T_p} \exp\left(\frac{-t^2}{2c^2}\right), \quad (2.44)$$

donde T es el período de repetición del láser (12,5 ns), \bar{P} la potencia media en T , A el área transversal del pulso, T_p su ancho a mitad de altura y

$$c = \frac{T_p}{2\sqrt{2\ln 2}}. \quad (2.45)$$

El factor que acompaña a la exponencial de la expresión (2.44) surge de estimar la

potencia instantánea del pulso y dividirla por la energía de fotón (E_{e1hh1}) para calcular el flujo de fotones.

La cantidad total de electrones que intervienen en el fenómeno son aquellos que se encuentran inicialmente en la banda $hh1$, es decir N_a . Si excitamos electrones a la BC, para todo tiempo se cumple

$$N_{hh1} + N_{e1} = N_a . \quad (2.46)$$

Resolviendo numéricamente esta ecuación diferencial se obtiene la población de los niveles $e1$ y $hh1$ en función del tiempo. La población de estos estados como función del tiempo se encuentra en el panel d) de la figura 2.30. Como puede observarse, la presencia del pulso de ancho $T_p = 1$ ps en tiempo $t = 0$ excita la muestra, poblando $e1$ (curva roja) y vaciando $hh1$ (curva negra). En este cálculo, la vuelta al equilibrio se encuentra parametrizada con $\tau_{e1hh1} = 200$ ps, por lo que el proceso es lento en relación a los tiempos graficados y no se aprecia la vuelta al equilibrio. Dado que el objetivo principal es estimar la cantidad de fotones absorbidos, el valor de τ_{e1hh1} no es de gran importancia, ya que afecta solo a la evolución posterior del sistema que es mucho más lenta. La elección de este tiempo de decaimiento es solo para representar el proceso de recombinación, que en semiconductores como el GaAs ocurre en tiempos de los nanosegundos [7].

Si bien el proceso para las transiciones restantes es similar, en esta sección presentaremos solamente los resultados, dejando las ecuaciones correspondientes en el Apéndice B. En los paneles e) y f) de la figura 2.30 se presenta la dinámica de la población de los estados implicados en las resonancias $e1lh1$ y $e2hh2$, respectivamente. Como puede observarse, la presencia de estados intermedios entre aquellos estados que se encuentran en resonancia permite que el estado electrónico inferior se pueble rápidamente con electrones de los estados superiores, a la vez que se vacía el estado electrónico superior por decaimientos a los estados electrónicos inferiores. Las transiciones dentro de la banda de valencia o dentro de la banda de conducción son mucho más veloces, con tiempos del orden del picosegundo y mediadas por la emisión de fonones ópticos [79, 81, 129, 131, 133]. En los cálculos presentados, estos tiempos se consideraron de 2 ps. Este fenómeno favorece el proceso de absorción del sistema, al evitar que la falta de electrones en el estado inferior o el exceso en el estado superior sature dicho proceso. El panel a) de la figura 2.31 presenta el número de electrones excitados por el pump en cada resonancia en función de la potencia incidente. Este cálculo considera la misma fuerza de oscilador para todas las transiciones. Como puede observarse, para la transición $e1hh1$ existe un flujo superior a partir del cual el sistema pierde la capacidad de absorber fotones. Este flujo superior se alcanza cuando la mitad de los electrones de la banda $hh1$ son transferidos a la banda $e1$. En ese momento, la absorción y una mayor potencia del pump es incapaz de provocar una excitación mayor del sistema. Para las

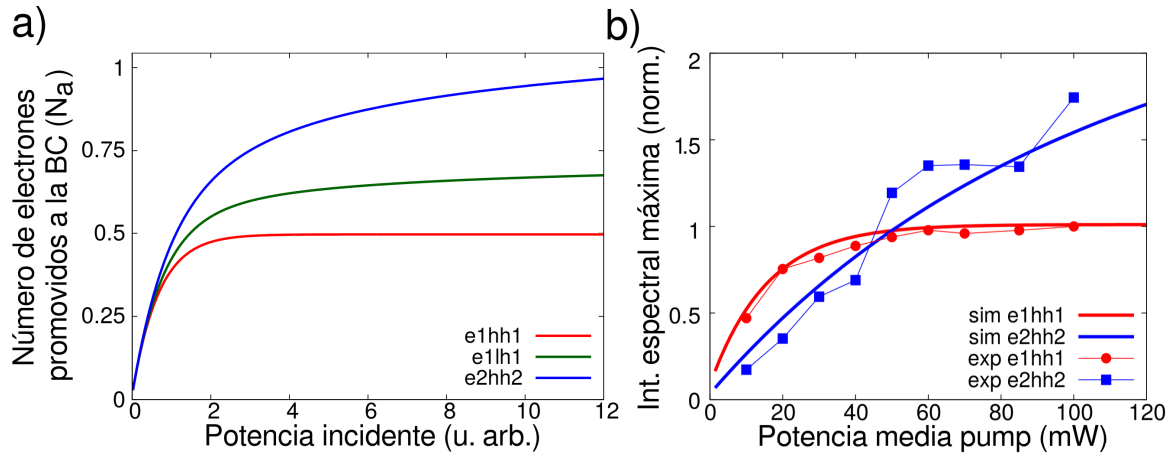


Figura 2.31: a) Cálculo del número de electrones excitados por el pump en cada resonancia en función de la potencia incidente. La fuerza de oscilador utilizada es la misma para cada transición. b) Cálculo de la cantidad de electrones promovidos a la BC en función de la potencia del pump ajustado a la intensidad experimental del modo -1 CZ en resonancia con las transiciones $e1hh1$ y $e2hh2$. Los resultados experimentales son los mismos presentados en el panel b) de la figura 2.29.

resonancias restantes, la presencia de estados intermedios permite que esta saturación sea menos abrupta y la absorción continúe creciendo al aumentar el flujo de fotones en el sistema.

Como puede observarse, en el modelo existe un conjunto de parámetros desconocidos. Estos parámetros no fueron modelados y no pueden ser obtenidos del ajuste, ya que fueron utilizados como variables de ajuste, por ejemplo, N_a corresponde a un número de estados electrónicos disponibles en la muestra en un área iluminada por el láser que no se encuentra perfectamente definida y, por otro lado, no se consideró tampoco el porcentaje de radiación que efectivamente interactúa con el sistema.

El panel b) de la figura 2.31 muestra el ajuste de las curvas simuladas del panel a) de la figura 2.31 a los resultados experimentales presentados en el panel b) de la figura 2.29. Para la transición $e1hh1$, las variables de ajuste se corresponden con factores de proporcionalidad de los ejes del cálculo para que coincidan con los ejes de las curvas del panel b) de la figura 2.29. Estos dos factores de proporcionalidad esconden un conjunto de parámetros que son desconocidos. Para el eje de la intensidad espectral, estos parámetros son el número de estados accesibles N_a y el factor de proporcionalidad entre el número de electrones transferidos a BC y la intensidad del fonón. Para el eje de la potencia media del pump estos parámetros son un factor que indica el porcentaje de la energía incidente que efectivamente interactúa con los estados electrónicos y la fuerza de oscilador de la transición. Si bien el modelo no puede describir estos parámetros, existe un muy buen acuerdo entre la simulación y el experimento, indicando que el modelo simplificado logra captar la dependencia con la potencia del pump del modo acústico -1 CZ en resonancia con la transición $e1hh1$.

Para la transición $e2hh2$, se transformó la escala de los ejes con las mismas constantes de ajuste utilizadas para la transición $e1hh1$, dejándose como variables libres la fuerza de oscilador relativa a la transición $e1hh1$ y el tiempo de decaimiento intra sub-banda (τ_{e1e2} y τ_{h1hh2}). En dicho ajuste se obtuvo que la transición $e2hh2$ tiene una fuerza de oscilador $\alpha_{e2hh2} \simeq \alpha_{e1hh1}/2$, a la vez que el tiempo de decaimiento intra sub-banda es $\sim 0,4$ ps.

2.5. Conclusiones parciales del capítulo

En este capítulo se realizaron inicialmente experimentos de espectroscopía Raman para estudiar superredes de GaAs/AlAs utilizándose diferentes configuraciones experimentales. Estas configuraciones son distintas a las habitualmente utilizadas en la literatura, con lo cual fue posible acceder a modos con vector de onda en el plano y a modos TA, normalmente prohibidos en las configuraciones experimentales más utilizadas. Para explicar los distintos modos observados se realizó un estudio de los tensores Raman implicados en cada una de las configuraciones experimentales, encontrándose que para aquellas configuraciones realizadas con incidencia normal a la colección, la superred se comporta como si los modos generados en la estructura cambiaran la simetría puntual del sistema de D_{2d} a C_s .

En un segundo paso se estudiaron los distintos modos generados coherentemente por medio de la técnica de pump-probe. Estos experimentos se realizaron excitando la muestra con pulsos que se propagan en la dirección del plano de la superred, lográndose generar y detectar modos con vector de onda en dicho plano. Para estudiar la generación resonante con estados confinados en los pozos cuánticos de la superred, se realizaron experimentos de pump-probe variando la energía de fotón del haz incidente en torno a diferentes transiciones electrónicas. Estas son la $e1hh1$, la $e1lh1$ y la $e2hh2$. Por medio de la simulación de los experimentos y el modelado del índice de refracción y la constante fotoelástica de los pozos cuánticos de la superred, se logró comprender el proceso de generación resonante de modos acústicos coherentes. Estos cálculos proporcionaron un conjunto de parámetros que describen los pozos cuánticos de la superred y su interacción con la luz.

Finalmente se realizaron experimentos de pump-probe variando la potencia del pulso pump y observándose efectos de saturación en la intensidad de los modos acústicos generados. Esta saturación fue atribuida a la cantidad de portadores excitados al realizar experimentos en resonancia con las distintas transiciones estudiadas. Por medio del modelado de la dinámica de las poblaciones de electrones excitados en cada transición, se logró explicar fenomenológicamente los efectos de saturación observados en los experimentos. Este modelo permite obtener la relación entre las fuerzas de oscilador de las

distintas transiciones y estimar los tiempos de decaimiento intermedios, obteniéndose parámetros del orden de lo esperado.

Capítulo 3

Semiconductores multicapa

Las características estructurales de estos sistemas fueron introducidas en la sección §1.1.2 del capítulo 1. En este capítulo nos centraremos en el estudio de un TMDC particular, el MoSe_2 . El espectro Raman del $2H\text{-MoSe}_2$ fue medido inicialmente en 1980 [186], permitiendo la identificación de los principales modos fonónicos Raman activos de este compuesto. Desde entonces, y hasta el establecimiento de este material como modelo de semiconductor 2D con estado excitónico fundamental ópticamente activo [116] y espectro de emisión bien definido [187], solo unos pocos estudios habían informado y caracterizado el espectro Raman de muestras de pocas capas moleculares de este material [63, 64, 188]. Aunque estos trabajos proporcionaron la descripción de los principales modos fonónicos, no existía hasta la fecha una completa y minuciosa caracterización de los modos Raman activos.

Por otro lado, además de la información espectral que provee la espectroscopía Raman, la obtención de información de la dinámica vibracional directamente en el dominio temporal presenta gran interés. En particular, la espectroscopía ultrarrápida aporta información complementaria al estudio de los modos vibracionales de baja frecuencia como, por ejemplo, la posibilidad de medir directamente el tiempo de vida medio de los modos acústicos generados. Solo unas pocas investigaciones recientes se han ocupado del análisis directo en el dominio temporal de la dinámica de los modos electrónicos [11, 189–192] y fonónicos [65, 86–88, 193, 194], así como los efectos de adhesión al sustrato [195] en esta clase de materiales. La técnica de espectroscopía ultrarrápida tiene el atractivo de proveer información nueva, que no se encuentra desarrollada completamente para el caso de estos materiales.

Dado que el gap semiconductor del MoSe_2 a temperatura ambiente se encuentra en torno a los $\sim 1,54\text{ eV}$ ($\sim 805\text{ nm}$) [196], este material posee la ventaja experimental de permitir la utilización de láseres de Ti:Za sintonizables como fuente de excitación para realizar estudios detallados de espectroscopía Raman o de pump-probe en resonancia. Por estas razones, a lo largo de esta tesis se optó por este material como modelo de

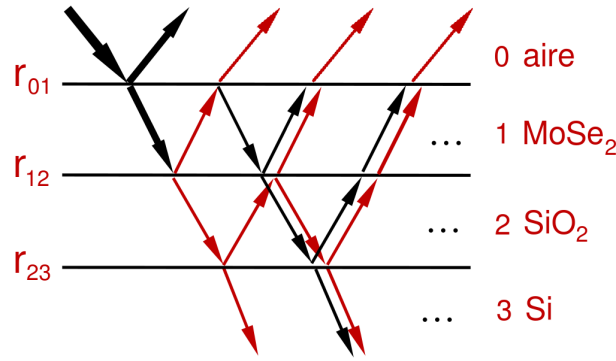


Figura 3.1: esquema de los diferentes caminos ópticos en la muestra depositada sobre substratos de SiO₂/Si. Debe tenerse en cuenta que la incidencia de la luz es normal a la muestra, la inclinación de los haces en el esquema es solo para facilitar la visualización. Figura obtenida y adaptada de la referencia [197].

semiconductor 2D en el cual se centra el estudio de las propiedades vibracionales.

3.0.1. Descripción de las muestras

Las muestras de MoSe₂ multicapa fueron obtenidas por medio de exfoliación mecánica con cinta “Scotch” y depositadas sobre el substrato, donde se encuentran adheridas por medio de fuerzas de van der Waals. Esta técnica, *no* permite controlar el número de capas moleculares que componen cada muestra ni el tamaño de las mismas [10, 45]. A su vez, el proceso por medio del cual se depositan las muestras las deja esparcidas aleatoriamente en el substrato. De este modo, es necesario diseñar estrategias para detectar y caracterizar las muestras que son transparentes y de reducidas dimensiones. Una técnica empleada consiste en utilizar substratos compuestos de silicio, los cuales son sometidos a un proceso de oxidación en atmósfera controlada, obteniéndose una capa uniforme de dióxido de silicio (Fig.3.1) [197]. La estructura formada por la muestra de MoSe₂ y esta clase de substratos se comporta entonces como una cavidad óptica. El coeficiente de reflectividad total del sistema, r_t , puede ser calculado por medio del método de las matrices de transferencia para el campo electromagnético en la muestra o mediante el cálculo de las múltiples reflexiones de este campo en cada interfase de la estructura. Este es [197]

$$r_t = \frac{r_{12} + r_{23}e^{-2i\beta_2}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-2i\beta_2}}, \quad (3.1)$$

donde cada coeficiente de reflexión, $r_{j,j+1}$, puede calcularse por medio de las ecuaciones de Fresnel. Los subíndices j y $j + 1$ se corresponden con los medios a cada lado de las interfaces numerados como: aire 0, MoSe₂ 1, SiO₂ 2 y Si 3. El coeficiente $\beta_2 = 2\pi n_2 d_2 / \lambda_{op}$ es el desfase del campo eléctrico en el SiO₂, donde d_2 y n_2 son el índice de refracción y el espesor de la capa de SiO₂, respectivamente.

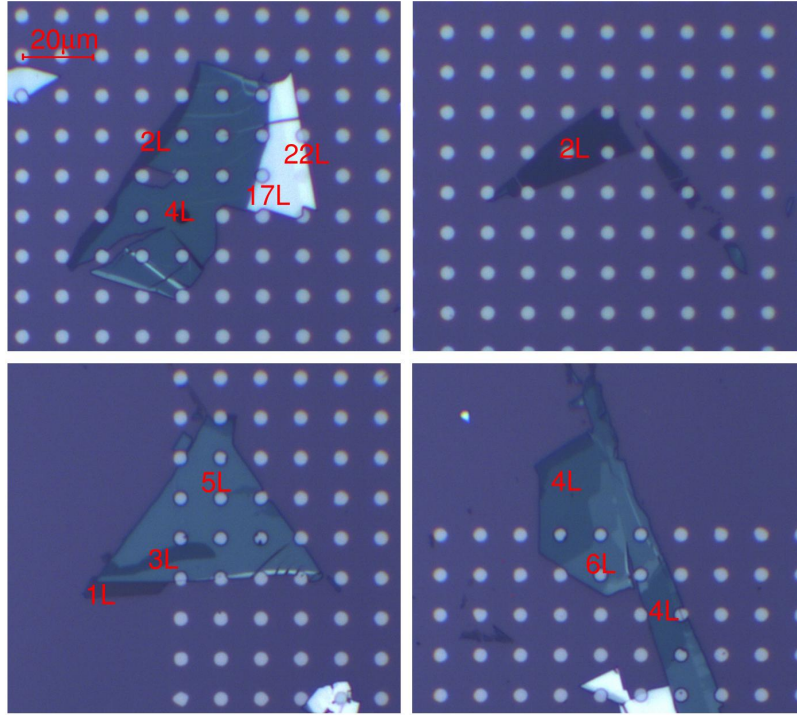


Figura 3.2: imágenes ópticas de las muestras depositadas sobre los sustratos de SiO_2/Si tomadas con un objetivo $20\times$. El contraste de colores permite la identificación de las muestras con espesores menores a ocho capas de MoSe_2 . Las muestras de espesores mayores fueron reconocidas por medio de la técnica de pump-probe.

La expresión (3.1) muestra que el coeficiente de reflexión total se ve modificado al encontrarse la muestra depositada sobre esta clase de sustratos, obteniéndose un contraste óptico mayor que permite que las muestras de pocas capas moleculares sean visibles fácilmente. La figura 3.2 presenta algunas de las muestras utilizadas, donde el sustrato corresponde a 90 nm de SiO_2 depositados sobre Si (001). Las muestras entre 1 y 8 capas moleculares fueron identificadas por su contraste óptico calibrado con mediciones de AFM. Para identificar las muestras de mayor espesor se utilizó la técnica de pump-probe y el modelo de la cadena lineal, como se presenta en la sección §3.3.

El sustrato fue fabricado con un patrón de perforaciones circulares de $\sim 6\mu\text{m}$ de diámetro en el SiO_2 , como se observa en la figura 3.2. En aquellos lugares donde las muestras se encuentran al azar depositadas sobre los hoyos, estas se hallan suspendidas. Este diseño permite estudiar las muestras aisladas y los efectos de adhesión al sustrato en la luminiscencia [198] y en la espectroscopía Raman [62, 198, 199], así como en la dinámica temporal de los modos vibracionales. Es importante mencionar que no es el objetivo de este trabajo acceder o estudiar las vibraciones de tipo “tambor” de la estructura [59, 60, 200], sino que se intenta estudiar y caracterizar los modos vibracionales del material y su evolución hacia el límite bidimensional. A lo largo de este trabajo, no se encuentran diferencias significativas entre los experimentos de es-

pectroscopía Raman realizados sobre muestras depositadas o suspendidas, más que una mayor intensidad relativa en el caso de las muestras depositadas. Esta observación se encuentra en acuerdo con otros trabajos experimentales [62, 199] y motivó que todos los espectros presentados en el caso de la espectroscopía Raman se midieran sobre muestras depositadas. Por otro lado, se encontró una diferencia notoria en los experimentos de pump-probe sobre muestras depositadas o suspendidas, razón por la cual se dedica la sección §3.3.3 al estudio de los efectos de adhesión en la dinámica vibracional.

3.1. Bandas electrónicas y experimentos de fotoluminiscencia en multicapas de MoSe₂

Las estructuras electrónicas de los diferentes TMDCs semiconductores son similares en sus aspectos generales, como se puede observar en los cálculos realizados por métodos *ab initio* y de *tight binding* [10, 201, 202] y mediciones realizados con diferentes técnicas experimentales [10, 45, 47].

Las estructuras de bandas de estos materiales como sólidos macroscópicos muestran una transición indirecta entre los puntos Γ y Λ de la banda de valencia (BV) y de conducción (BC), respectivamente. La energía de estas bandas en dichos puntos se ve modificada de manera progresiva al disminuir la dimensionalidad del sistema, aumentando el gap semiconductor de estos materiales hasta que, en el caso de la monocapa, la transición electrónica se convierte en directa en el punto K [10, 63]. La figura 3.3 muestra el cálculo de las bandas electrónicas a partir de primeros principios, por medio de la teoría de funcional densidad (DFT) para la monocapa de MoSe₂ (1L-MoSe₂)¹, donde el gap semiconductor del material se encuentra señalado por una doble flecha roja en el punto K .

Este cambio en la estructura de las bandas se debe al confinamiento cuántico y al cambio resultante en la hibridación entre los orbitales p_z en los átomos calcógenos (Se, en este caso) y los orbitales d en los átomos metálicos (Mo, en este caso) [45, 47, 201]. Los cálculos realizados por medio de DFT muestran que los estados de la banda de conducción en el punto K se deben principalmente a los orbitales d , localizados en los átomos metálicos y ubicados en el centro de la capa molecular, y no se ven afectados por el acoplamiento entre capas. Por otro lado, los estados cercanos al punto Γ se corresponden a combinaciones de los orbitales antienlazantes p_z en los átomos calcógenos y los orbitales d en los átomos metálicos, y poseen un fuerte efecto de acoplamiento con las demás capas moleculares [47]. De este modo, a medida que cambia el número de capas, los estados excitónicos directos, cerca del punto K , se mantienen relativamente

¹La relación de dispersión se obtuvo utilizando el programa *Quantum ESPRESSO*. Los detalles de este cálculo se encuentran fuera de los objetivos de esta tesis.

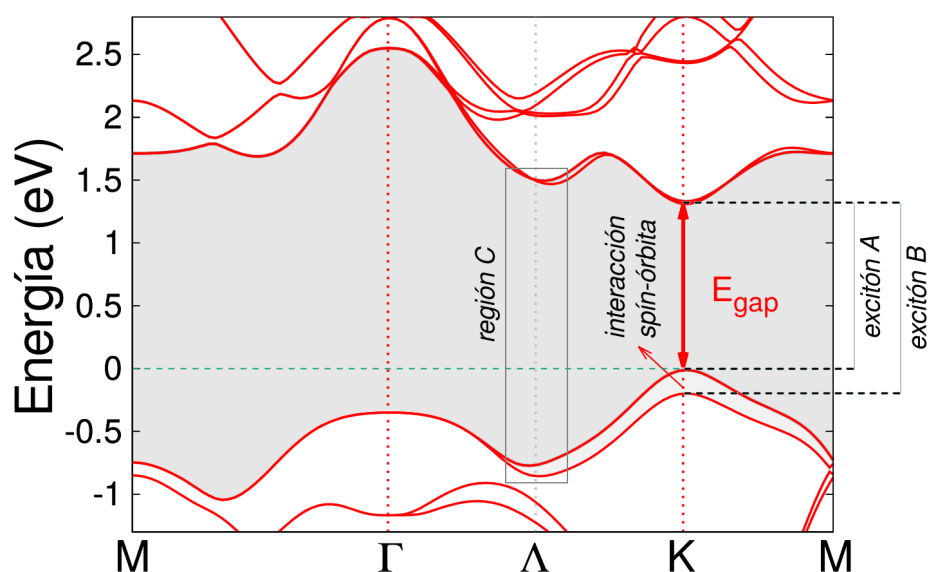


Figura 3.3: estructura de bandas calculadas a partir de primeros principios por medio de teoría de funcional densidad (DFT) para una monocapa molecular de MoSe₂ (1L-MoSe₂).

sin cambios, pero la transición en el punto Γ se desplaza significativamente. Para una capa molecular de un TMDC semiconductor, el gap esta definido por la energía de las bandas en el punto K . Al aumentar el número de capas, los estados cercanos al punto Γ en la banda de valencia aumentan su energía fuertemente, definiendo el gap semiconductor de estos materiales a través de la transición indirecta entre el punto Γ de la BV y el Λ de la BC.

Esta transición de gap directo a gap indirecto tiene un efecto importante en los experimentos de luminiscencia ya que, por un lado, el gap semiconductor se reduce al aumentar el número de capas pero, a la vez, la luminiscencia se hace más tenue al reducirse la probabilidad de la transición por ser indirecta. La figura 3.4 muestra este efecto, donde se observa una marcada disminución de la intensidad de la luminiscencia junto con un pequeño cambio en su energía, de 1,57 eV para 1L-MoSe₂, a 1,54 eV para 2L-MoSe₂, y a 1,52 eV para 3L y 4L-MoSe₂. Estos experimentos se realizaron a temperatura ambiente con una potencia óptica de 0,2 mW. El haz proveniente del láser de Ar/Kr en su línea de emisión de 514,5 nm se enfocó sobre la muestra por medio de un objetivo de microscopio de 50 \times , de modo de obtener una cintura del haz menor a los 2 μ m de diámetro en su punto focal.

Como se describió anteriormente, la posición de estos picos de luminiscencia define la energía del gap semiconductor del MoSe₂ corregido por la energía del excitón que, en el caso de TMDCs, se denomina “excitón A” [196]. Como puede observarse al comparar la energía del gap semiconductor calculada en la figura 3.3 con la obtenida en los espectros de luminiscencia (Fig. 3.4), existe una diferencia de ~ 30 meV, debido a que la teoría de funcional densidad subestima el gap semiconductor, aunque el comportamiento general

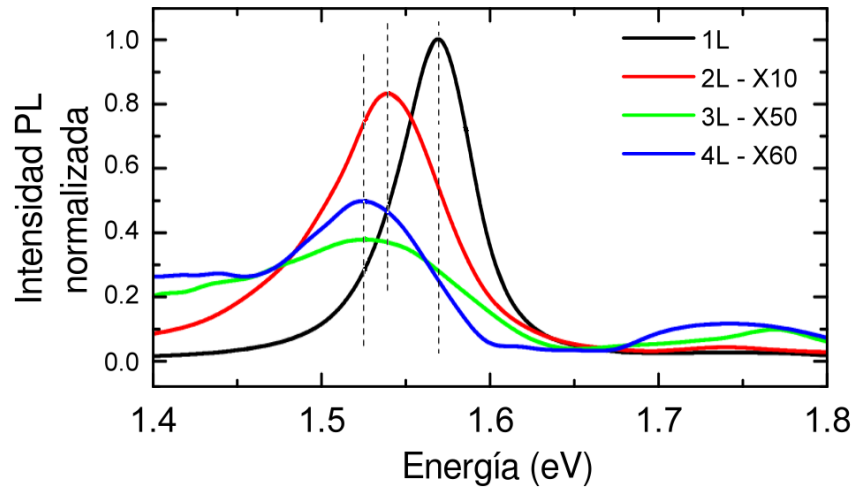


Figura 3.4: fotoluminiscencia de las muestras de 1L a 4L-MoSe₂, normalizada a la intensidad máxima de la fotoluminiscencia de la monocapa. Las líneas punteadas indican la posición de los máximos de luminiscencia en cada caso.

de las bandas es descrito correctamente [75].

El diagrama de bandas de la figura 3.3 muestra otro efecto de importancia que se presenta en estos materiales. En cercanías del punto K , donde se encuentra el gap directo, se observa el desdoblamiento de las bandas. En los distintos TMDCs semiconductores, el confinamiento del movimiento de los electrones en el plano y la gran masa de los elementos metálicos conducen a un muy fuerte acoplamiento espín-órbita que rompe la degeneración de espín en las distintas bandas electrónicas [203]. La gran separación energética de las bandas correspondientes a distintos espines (~ 30 meV para 1L-MoSe₂) mantiene las poblaciones de portadores polarizados por espín durante tiempos relativamente largos, permitiendo su manipulación [10, 31, 32]. Por este motivo, estos materiales se consideran esenciales para la construcción de dispositivos espintrónicos, que no solo utilizan la carga del electrón y el hueco sino, también, sus espines como portadores.

Debido al desdoblamiento de espín, existe en el punto K otro excitón además del excitón A . Este excitón, con una energía mayor al excitón A y correspondiente a la energía del acoplamiento espín-órbita, se denomina “excitón B ” (figura 3.3) [196].

Finalmente, existe en la estructura de bandas electrónicas una región en torno al punto Λ , donde las curvas de las bandas de valencia y de conducción en estos materiales son prácticamente paralelas. Esta región, denominada en la figura 3.3 como “región C ”, presenta un continuo de estados conectados por transiciones ópticas con energías muy similares, dando origen a un fuerte crecimiento de la densidad de estados conjunta (*joint density of states*) [75, 196]. Como resultado de este efecto, existe en torno a estas energías un fuerte incremento en la absorción que, en la literatura, suele denominarse de manera errónea como “excitón C ”.

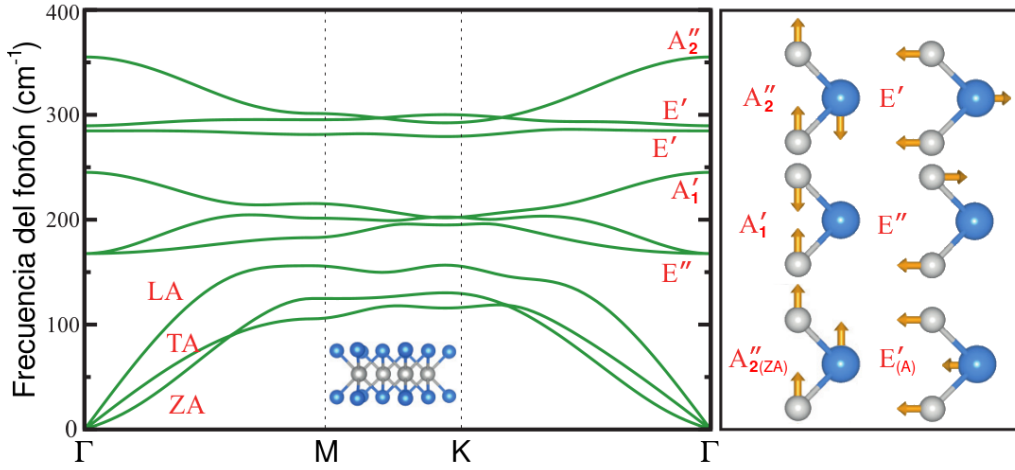


Figura 3.5: dispersión de fonones para 1L-MoSe₂ en las direcciones de mayor simetría (izquierda) y direcciones de desplazamiento de los modos Raman activos. Los subíndices entre paréntesis no se corresponden con la notación del tipo de simetría, sino que indican los modos que poseen esa simetría (ZA) es el modo acústico de cizalla y (A) los dos modos acústicos restantes en el plano. Figura extraída y adaptada de [77].

Dado que el tema central de esta tesis es la dinámica de fonones en torno a las distintas transiciones electrónicas, los experimentos de espectroscopía Raman se realizaron en el rango NIR-VIs, barriando las resonancias con los excitones *A* y *B* y en torno a la región *C*. Para los experimentos de pump-probe, y debido a que solo se dispone de haces pulsados en torno a los 800 nm, el estudio se limitó a la resonancia con el excitón *A*.

3.2. Espectroscopía Raman en multicapas de MoSe₂

En esta sección, nos ocupamos inicialmente en describir e identificar los distintos modos accesibles en la monocapa molecular de MoSe₂ y, luego, nos extendemos en la descripción de las multicapas de 2H-MoSe₂.

Si bien los semiconductores 2H-MX₂ pertenecen al grupo de simetría puntual D_{6h} , la simetría del sistema se ve modificada al reducirse la dimensionalidad del material. El politipo 2H de apilamiento de las capas moleculares implica que el grupo de simetría puntual de una muestra de pocas capas depende de la paridad de este número de capas (*N*). Si *N* es impar, el cristal posee simetría D_{3h} mientras que, en el caso en que *N* es par, la simetría es D_{3d} [204–206].

La figura 3.5 muestra la estructura de bandas fonónica para 1L-MoSe₂ calculado por medio de técnicas *ab initio* [77]. El panel de la derecha en la figura 3.5 muestra las direcciones de desplazamiento de los átomos de la celda unidad, junto con la identificación de estos modos de acuerdo a su simetría de grupo del vector de onda [75]. Como es de esperar debido al número de átomos en la celda unidad del MoSe₂, existen

seis ramas ópticas y tres ramas acústicas con energía tendiendo a cero en centro de zona (punto Γ). Dos de estas tres ramas acústicas poseen dispersión lineal en torno al centro de zona y corresponden a modos longitudinales y transversales en el plano. La rama restante, correspondiente al modo denominado de “cizalla” (*shear mode*), posee dispersión cuadrática en centro de zona y pertenece a modos donde los átomos poseen desplazamientos fuera del plano de la capa.

La figura 3.5 muestra un comportamiento levemente distinto respecto a los otros miembros de la familia de los TMDCs semiconductores [207]. De acuerdo con estos cálculos, en el MoSe_2 el modo A'_1 se encuentra ubicado entre los modos E' y E'' (ver figura 3.5) y no es el modo Raman activo de mayor energía en el punto Γ , como sucede en los otros TMDCs. Finalmente, el MoSe_2 posee un desdoblamiento entre los modos longitudinal y transversal de simetría E' , debido a su carácter polar más marcado en comparación con los otros TMDCs [188].

Los experimentos de dispersión Raman en estos materiales se realizaron en la geometría de retrodispersión normal al plano de las muestras. Dado que es un material bidimensional y no existe dispersión de los modos en la dirección normal a la muestra, es de esperar que los modos accesibles a este experimento se encuentren en centro de zona (punto Γ).

De los modos presentes en la figura 3.5, el A''_2 no es Raman activo, por lo que no sería accesible en esta clase de experimentos [77, 206, 207]. Para cada uno de los modos restantes, y debido a su simetría, éstos poseen un tensor Raman, como se explicó en la sección §1.2.2, que define las reglas de selección. En el punto Γ estos son [199, 204, 206]

$$\mathbf{R}_{A'_1} : \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, \quad (3.2)$$

$$\mathbf{R}_{E'} : \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.3)$$

y

$$\mathbf{R}_{E''} : \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & -c \\ 0 & 0 & 0 \\ -c & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.4)$$

De la contracción de estos tensores con la polarización del haz incidente y colectado [ecuación (1.14)], se obtiene que en esta geometría los modos con simetría E'' no son accesibles, mientras que los que poseen simetría A'_1 solo se pueden observar cuando la polarización del haz incidente y el colectado es la misma, es decir, colineales. Por esta razón, una forma de identificar la naturaleza de un modo vibracional en estos sistemas

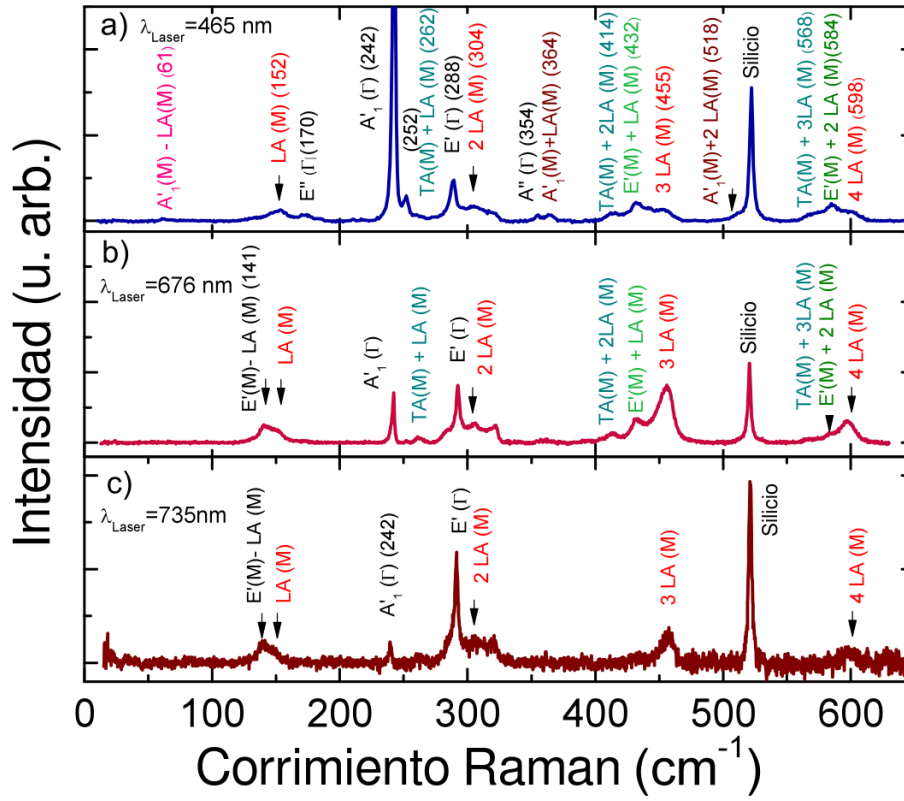


Figura 3.6: espectros de dispersión Raman de 1L-MoSe₂ medidos con un haz incidente de a) 465 nm, b) 676 nm y c) 735 nm. La escala de intensidad se establece para cada espectro de modo arbitrario, de forma de comparar los modos accesibles entre los distintos espectros. En cada uno de los espectros se identifican los principales modos vibracionales observados.

consiste en realizar experimentos de espectroscopía Raman resueltos en polarización. Si al cruzar la polarización del haz incidente respecto a la del haz colectado el modo sigue siendo accesible, entonces su simetría se corresponde a la de un modo tipo E' [75, 204, 206].

Los experimentos de dispersión Raman se realizaron a temperatura ambiente, de manera similar a los de fotoluminiscencia. La excitación del láser para los distintos experimentos fue proporcionada tanto por el láser de Ar/Kr como por el de Ti:Za, de modo que se logró realizar experimentos prácticamente en todo el rango visible. La potencia óptica utilizada fue de 0,4 mW y su elección se debió a que es la máxima potencia continua posible con la cual no se dañan las muestras.

La figura 3.6 presenta el espectro de dispersión Raman medido para una monocapa de MoSe₂ excitando con una longitud de onda de 465 nm [a)], 676 nm [b)] y 735 nm [c)], respectivamente. En esta figura la escala de los espectros es arbitraria para poder comparar los distintos modos accesibles. Todos los espectros presentados fueron corregidos restando la línea de base mediante el uso de herramientas de espectroscopía estándar. Este fondo es en su mayor parte plano, excepto en cercanía de las energías de los excitones, donde las señales de luminiscencia se observan también en los espectros. El

espectro presentado en el panel a) de la figura 3.6 muestra una fuerte intensidad para el modo A'_1 a 242 cm^{-1} , 10 veces mayor que los demás fonones presentes. Este modo y el E' a 288 cm^{-1} conforman las características principales del espectro de 1L-MoSe₂ [63, 64, 188, 208]. En estos espectros se observa un modo asignado al sustrato (silicio) en torno a los 522 cm^{-1} que, como se desarrolla más adelante, es de fundamental importancia para normalizar correctamente los espectros medidos a diferentes longitudes de onda del láser.

Una observación más detallada muestra que, de manera similar a otros compuestos MX₂ [72, 209–212], los fonones acústicos también contribuyen al espectro de dispersión Raman de 1L-MoSe₂, aunque en el punto Γ estos posean energía nula. Debido a que la dispersión de los fonones acústicos cerca de los puntos M y K es casi plana (ver figura 3.5), la densidad de estados asociada a estos modos alcanza su punto máximo cerca de esta energía y, mediada por defectos, se favorece la dispersión de fonones. Dependiendo de la longitud de onda de excitación dicha contribución puede ser fuertemente incrementada, como se observa en los espectros medidos a 676 y 735 nm.

La mayoría de los modos observados y presentados en la figura 3.6 hasta la fecha no habían sido reportados aun en la literatura. Siguiendo los cálculos teóricos de la estructura de bandas de fonones [77] y los estudios de dispersión Raman en otros compuestos MX₂ [72, 209–213], se propuso la asignación de modos presente en la figura 3.6. El fonón acústico longitudinal [$LA(M)$] desde los puntos M - K se observa a 152 cm^{-1} , así como sus primeros armónicos [$2LA(M)$, $3LA(M)$ y $4LA(M)$]. Estos armónicos se conocen en la literatura como *overtones* y se corresponden con procesos Raman de orden superior, en los cuales intervienen dos o más modos vibracionales. En los espectros también se encuentran combinaciones de modos ópticos y acústicos en el punto M . Estos son, $A'_1(M) \pm LA(M)$ a $61(-)$ y 364 cm^{-1} (+), $A'_1(M) + 2LA(M)$ a 518 cm^{-1} , $E'(M) + LA(M)$ a 432 cm^{-1} y $E'(M) + 2LA(M)$ 584 cm^{-1} . Finalmente, a la energía correspondiente a 262, 414 y 568 cm^{-1} se pueden observar los modos $TA(M) + XLA(M)$ con $X = 1$ a 3, respectivamente.

En los espectros presentados se encuentra un pico a 252 cm^{-1} , observado en todas las muestras, independientemente del número de capas. La presencia de dicho modo no logró ser explicada, aunque los experimentos resueltos en polarización muestran que su simetría es de tipo A . Al incrementar la energía de fotón del láser es también posible observar débilmente los modos $E''(\Gamma)$ y $A''_2(\Gamma)$ a 170 y 354 cm^{-1} , que son modos prohibidos para monocapas en esta geometría [77, 207].

Al disminuir la energía de excitación a 676 ó 735 nm [Figura 3.6 b) y c)], el espectro de dispersión Raman de 1L-MoSe₂ cambia drásticamente, el modo de simetría A'_1 a 242 cm^{-1} que es prominente a energías de excitación más alta, ahora tiene una intensidad comparable a la de los modos acústico y sus armónicos. El modo $TA(M) + LA(M)$, a 262 cm^{-1} , y los distintos armónicos del modo $LA(M)$ también se hacen particular-

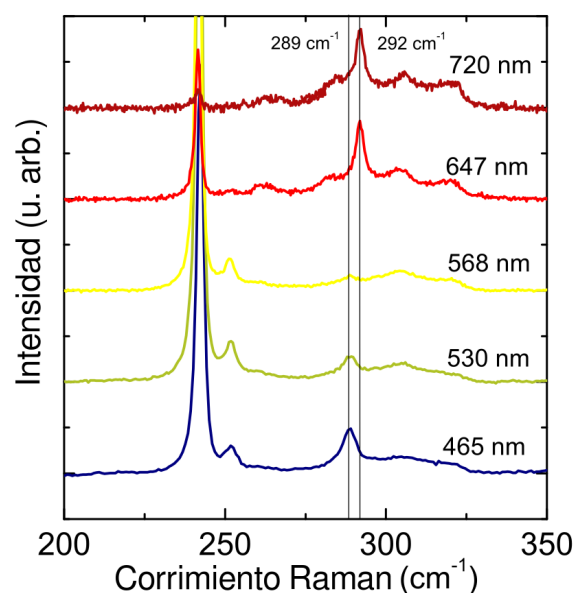


Figura 3.7: espectros de dispersión Raman de 1L-MoSe₂ medidos con una excitación láser a 465 nm, 530 nm, 568 nm, 647 nm y 720 nm, donde se aprecia la excitación selectiva de los dos modos ópticos de simetría E' .

mente intensos. Por otra parte, el fonón de simetría $E'(\Gamma)$, observado previamente a 289 cm^{-1} , aparece ahora, para estas energías más bajas, a 292 cm^{-1} . Según los cálculos de la dispersión de fonones presentes en la figura 3.5, este corrimiento se interpretó como la excitación selectiva, del modo TO o del modo LO al variar la energía del láser. La figura 3.7 muestra este cambio de comportamiento con más detalle. El modo de simetría E' de menor energía, observable para longitudes de onda de excitación por debajo de $\sim 500\text{ nm}$, desaparece gradualmente a medida que aumenta la longitud de onda de excitación. Por encima de los $\sim 600\text{ nm}$ aparece a 292 cm^{-1} el modo de simetría E' de mayor energía, con una intensidad que aumenta con la longitud de onda de excitación. No existe en la literatura una descripción microscópica de este cambio de comportamiento; una explicación fundamentada debería incluir el correcto cálculo de la estructura de bandas electrónicas junto con el acoplamiento con el modo fonónico en cuestión.

Los modos normales de vibración de los átomos en una bicapa (2L-MoSe₂) pueden ser obtenidos a partir de los modos de 1L-MoSe₂. Para cada modo normal en el caso de la monocapa existen dos modos en el caso de la bicapa, obtenidos combinando las vibraciones correspondientes a una monocapa en fase y en contrafase [75]. Estas combinaciones en fase y contrafase siempre muestran un comportamiento opuesto bajo transformaciones de inversión espacial, por lo tanto, pertenecen a dos representaciones de simetría diferentes, *gerade* (g) y *ungerade* (u). Dada la débil interacción entre las capas la separación en energía de estos modos, debido a su paridad, es muy pequeña.

Los tensores Raman para muestras con un número de capas par son de tipo A y

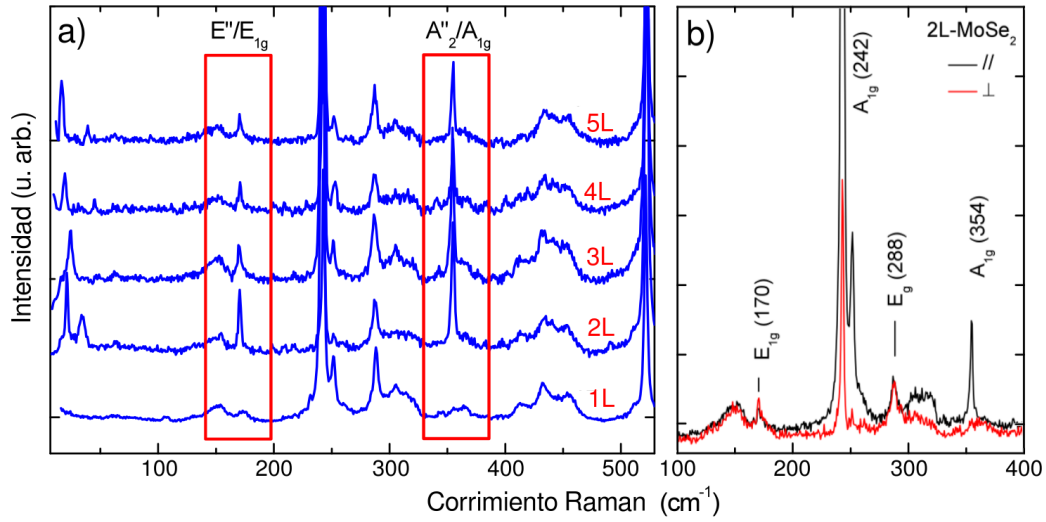


Figura 3.8: a) Espectros de dispersión Raman para muestras de 1 a 5 capas de MoSe₂ medidos con la línea de emisión azul de 476 nm del láser de Ar/Kr. En los espectros se muestra los modos E''/E_{1g} y A''/A_{1g} en 170 y 354 cm⁻¹, respectivamente. b) Espectros de dispersión Raman resuelta en polarización para la muestras 2L-MoSe₂ medidos a 514 nm, donde se identifican los modos de tipo A y tipo E .

de tipo E con simetría *gerade*, ya que los modos *ungerade* no son activos. Estos son [199, 204, 206]

$$\mathbf{R}_{A_{1g}} : \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, \quad (3.5)$$

$$\mathbf{R}_{E_g} : \begin{pmatrix} c & d & 0 \\ d & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & c \\ d & c & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

y

$$\mathbf{R}_{E_{1g}} : \begin{pmatrix} 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & b \\ a & b & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.7)$$

Para las muestras con un número de capas par sucede de manera similar a lo ocurrido con la monocapa, es decir, los modo de simetría tipo A solo son accesibles en experimentos donde la incidencia y la colección es la misma. Los modos con simetría tipo E , en cambio, son accesibles también cuando la polarización es cruzada. Dado que la simetría de los modos depende de N , para comparar los modos observados en muestras con diferente número de capas se utiliza la notación propuesta en la referencia [75], consistente en indicar la simetría de los diferentes modos fonónicos por la doble notación, correspondiente a las muestras con número de capas par e impar a la vez.

Los espectros de dispersión Raman de multicapas de MoSe₂ muestran algunas características adicionales. Como puede verse en el panel a) de la figura 3.8, para muestras

de entre 1 y 5 capas moleculares aparecen dos picos adicionales, recuadrados en rojo, a 170 y 354 cm⁻¹, respectivamente, cuya energía no depende de N . En el panel b) se presentan dos espectros de dispersión Raman resueltos en polarización medidos en una muestra de 2L-MoSe₂. La supresión de los modos a 242 y 354 cm⁻¹ en la configuración cruzada muestra que éstos poseen una simetría de tipo A , mientras que los modos presentes a 170 y 288 cm⁻¹ poseen simetría de tipo E . A los modos observados en las distintas multicapas a 170 y 354 cm⁻¹ se les atribuye entonces la simetría E''/E_{1g} y A_2''/A_{1g} , respectivamente. Estos modos no son Raman activos en las monocapas, aunque pueden ser observados débilmente cuando se reduce la longitud de onda del láser.

Finalmente, para completar la descripción de los modos observados en monocapas y multicapas, es importante notar otra diferencia que se observa a frecuencias de vibración bajas. En las multicapas, como se observa en el panel a) de la figura 3.8, por debajo de 50 cm⁻¹, aparecen algunos modos adicionales, de gran interés en la literatura por la fuerte dependencia de sus energías con el número de capas. Estos son los modos acústicos de cizalla (*shear mode*) y de “respiración” (*breathing mode*), correspondientes a modos de vibración entre las capas, donde cada capa molecular permanece inalterada, variando solo su posición relativa a las otras capas moleculares. Los espectros Raman en función del número de capas y las reglas de selección se describieron en detalle para el MoS₂, WSe₂, MoSe₂, WS₂, MoTe₂ y otros cristales bidimensionales [204, 205, 214–216]. A lo largo de esta tesis, uno de estos modos, el de respiración, es de especial interés en la sección §3.3 relativa a experimentos de espectroscopía ultrarrápida. Por esta razón, a continuación se presenta el “modelo de la cadena lineal” (*linear chain model*), un modelo simple capaz de interpretar y describir correctamente la dependencia de estos modos con N .

Modelo de la cadena lineal para los modos acústicos en multicapas

En materiales multicapa como el 2H-MoSe₂, el cristal macroscópico se forma mediante el apilamiento de las distintas capas moleculares unidas a través de interacciones débiles de van der Waals. Los modos de cizalla (S) y de respiración (B) entre capas se caracterizan por el movimiento relativo de las diferentes capas, dejando intacta la estructura interna dentro de cada capa individual [217, 218]. Las propiedades de los modos acústicos en el MoSe₂ multicapa dependen críticamente de N y, por lo tanto, hacen que la dispersión Raman sea una técnica útil para caracterizar estos materiales en su límite bidimensional [61, 62, 218].

Como se presenta en el panel a) de la figura 3.9, bajo un modelo simple de cadena lineal, cada capa del material, con tres átomos en su celda unidad, se reemplaza por una masa efectiva equivalente μ por unidad de área, y la interacción de tipo van der Waals entre capas vecinas se modela como una interacción elástica de constante de

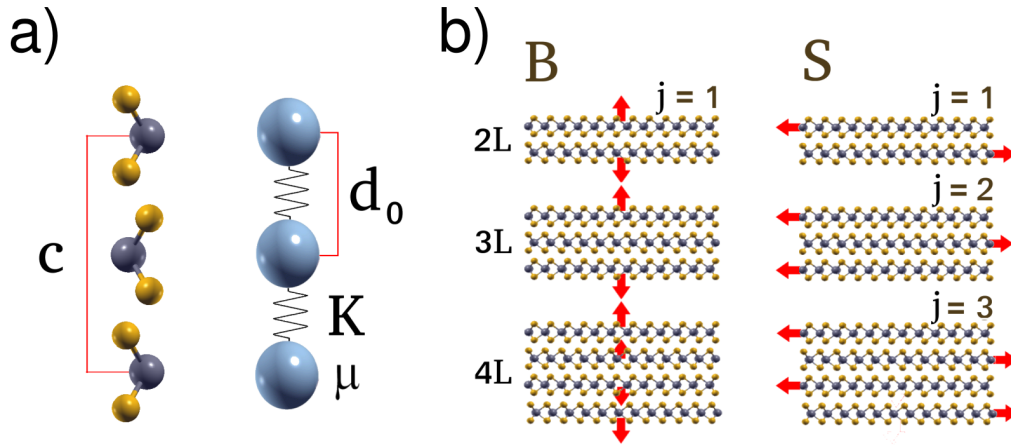


Figura 3.9: a) Esquema del modelo de cadena lineal, cada capa se reemplaza por una masa efectiva equivalente μ por unidad de área y la interacción atractiva de van der Waals por un resorte de constante de fuerza K por unidad de área. b) Esquema de los primeros modos acústicos de respiración (B) y de cizalla (S) para $N = 2, 3$ y 4 . Las flechas indican la dirección de desplazamiento de cada capa rígida.

fuerza K por unidad de área. Esta aproximación implica la sustitución del cristal en capas original por una cadena de masas efectivas. Dado que los modos acústicos no implican movimientos relativos de los átomos *dentro* de cada capa, cada celda unitaria del material podría analizarse teniendo dos masas efectivas ($n_0 = 2$). Está claro que esta aproximación no puede describir aquellos efectos propios del apilamiento tipo $2H$ del MoSe_2 ni los fonones ópticos del sistema, que implican el movimiento relativo de los átomos dentro de cada capa.

Resolviendo la ecuación de movimiento elástica para el modelo de cadena lineal con condiciones de contorno libres (sin estrés), se obtiene la conocida relación de dispersión para la frecuencia de los modos en función del número de capas [217–219]

$$f_{B(S)N,j} = f_{B(S)0} \sin \left(\frac{k_{N,j} d_0}{2} \right), \quad (3.8)$$

para el modo $B(S)$. La distancia entre capas es $d_0 \simeq c/2$, donde $c = 12,918 \text{ \AA}$ es el parámetro de red del sólido macroscópico en la dirección de apilamiento [220, 221], $k_{N,j} = \frac{2\pi}{\lambda_{ac}}$ es el vector de onda acústico para la longitud de onda asociada $\lambda_{ac} = \frac{2Nd_0}{j}$ y j es en este caso el índice de la rama acústica. El factor $f_{B(S)0}$ está relacionado con la constante de fuerza entre capas por unidad de área $K_{\perp}(K_{\parallel})$ y μ como

$$f_{B(S)0} = \sqrt{\frac{K_{\perp}(\parallel)}{\pi^2 \mu}}. \quad (3.9)$$

El panel b) de la figura 3.9 muestra el desplazamiento de las capas moleculares para ambos tipos de modo, B y S . Para los modos de respiración, se presentan los movimientos correspondientes al índice $j = 1$ para muestras de 2 a 4 capas. En este

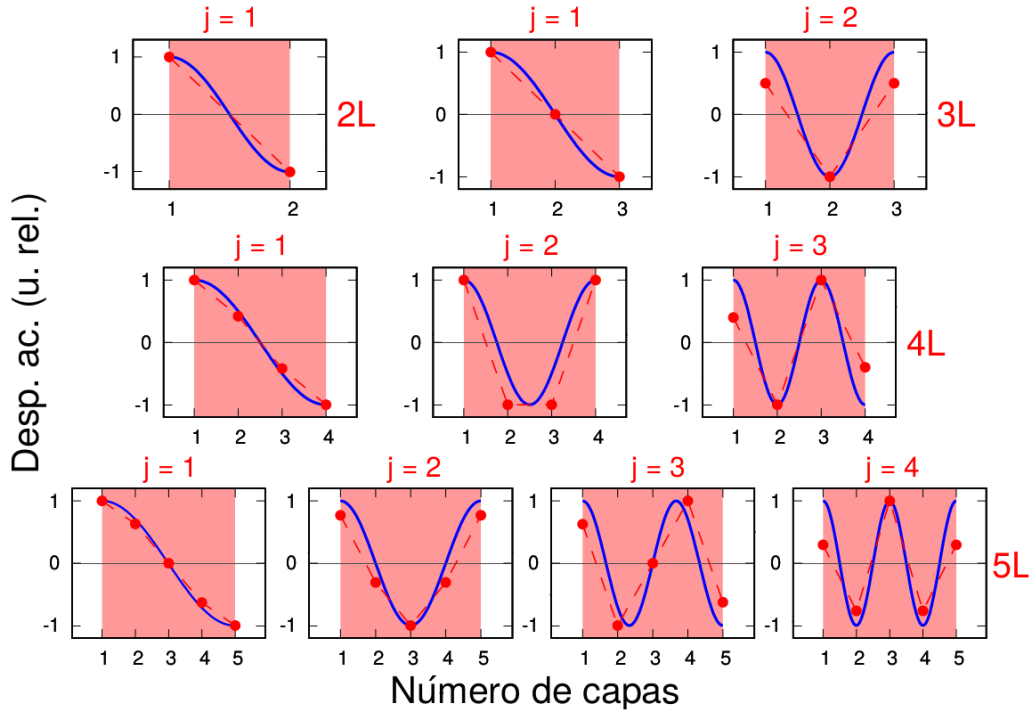


Figura 3.10: desplazamiento acústico para los distintos modos presentes en muestras de 2L, 3L, 4L y 5L. En cada caso se compara el desplazamiento acústico calculado por medio del modelo de la cadena lineal y mediante la mecánica del continuo.

caso, el campo de desplazamiento acústico u posee un único nodo en el centro de cada capa. En el caso de los modos de cizalla, se graficó en cambio aquellos modos correspondientes a índice j creciente, el máximo posible en cada muestra entre 2 y 4 capas. En este caso existen en el desplazamiento acústico u tantos nodos como sea el valor de j .

La figura 3.10 presenta la comparación en el desplazamiento acústico calculado por medio del modelo de la cadena lineal [217–219] y del modelo elástico de la mecánica del continuo. Mientras la mecánica del continuo describe una función continua para el desplazamiento acústico y, a priori, puede sostener un número infinito de modos, el modelo de la cadena lineal da como resultado la posición de cada uno de los elementos que componen la cadena que, en cambio, solo puede sostener un número finito de modos igual a $N - 1$. Al aumentar N , la posición de los elementos de la cadena lineal se aproxima al modelo continuo, siendo el caso $j = 1$ el que más rápidamente converge.

Los modos superiores presentan un efecto interesante, que se observa claramente en el modo $j = 2$ de la muestra de 3L, donde el desplazamiento de los elementos que se encuentran en los extremos de la cadena es menor al del elemento interno. La razón de esto se debe a que el momento total de los elementos debe sumar cero, lo que en este caso solo es posible si los dos elementos externos poseen un apartamiento que es la mitad que el del elemento interno.

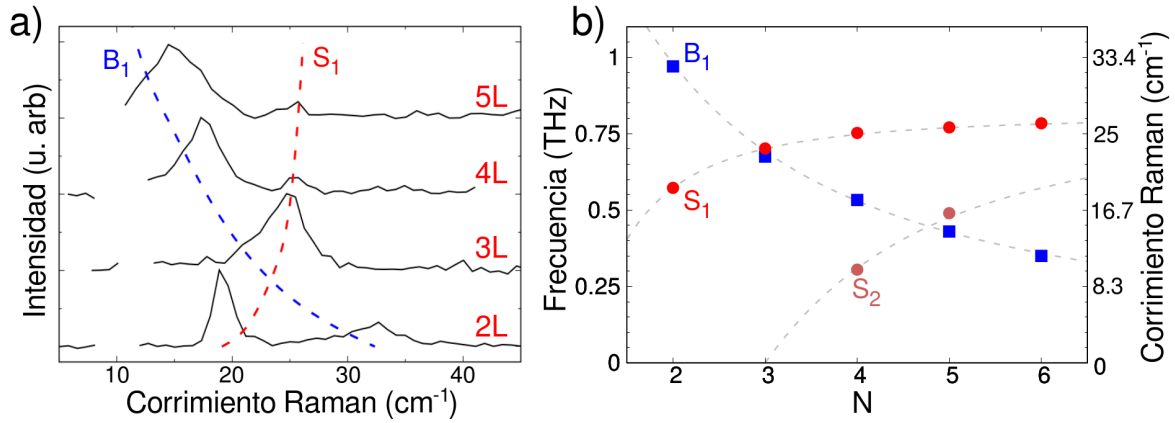


Figura 3.11: a) Experimentos de espectroscopía Raman con polarización colineal para los modos acústicos en muestras de 2, 3, 4 y 5 capas. Los experimentos se realizaron con una longitud de onda del láser de 488 nm. Las líneas azul y roja punteadas a modo de guía muestran la posición de los modos de respiración y de cizalla respectivamente en cada uno de los espectros. b) Corrimiento Raman/frecuencia de los modos B y S en función de el número de capas. Los puntos se corresponden con la posición obtenida en los experimentos y la línea punteada con el cálculo teórico.

La identificación de los modos B y S en la dispersión Raman requiere mediciones de espectros Raman resueltos en polarización, los modos S poseen simetría tipo E'/E_g y los modos B , A'_1/A_{1g} . De acuerdo con los tensores Raman, mientras que el modo B puede observarse solo bajo mediciones con polarización colineal, el modo S se observa en ambas configuraciones [218]. El panel a) de la figura 3.11 muestra los experimentos de espectroscopía Raman con polarización colineal para los modos B y S en muestras de 2, 3, 4 y 5 capas moleculares. La nomenclatura utilizada para la identificación de los modos (subíndice 1) se encuentra de acuerdo con la literatura [218, 219] y se corresponde con el modo B o S de mayor intensidad accesible a estos experimentos. Las líneas punteadas azul y roja funcionan a modo de guía para el ojo y muestran cómo es la evolución de la posición de estos modos al variar el número de capas. Como puede observarse, estas líneas se cruzan, mostrando un comportamiento distinto para cada uno de estos modos debido a su simetría diferente [218]. El modo S_1 observado pertenece a ramas acústicas cuya frecuencia aumenta con el aumento de N y corresponde a las ramas del fonón con índice $j = N - 1$, es decir que se accede a modos de índice mayor al aumentar el número de capas moleculares en la muestra. El modo B_1 , en cambio, pertenece a ramas acústicas cuya frecuencia disminuye al aumentar N , y posee índice $j = 1$ para todas las muestras. Los desplazamientos acústicos de las capas moleculares presentes en el panel b) de la figura 3.9 son los modos observados en los espectros presentes en el panel a) de la figura 3.11, es decir, son los modos B_1 y S_1 . Los resultados obtenidos en estos experimentos están de acuerdo con los realizados en otros TMDCs [218, 219].

Los experimentos de espectroscopía Raman presentados en el panel a) de la figura 3.11, junto con experimentos similares con la polarización de incidencia de la luz cru-

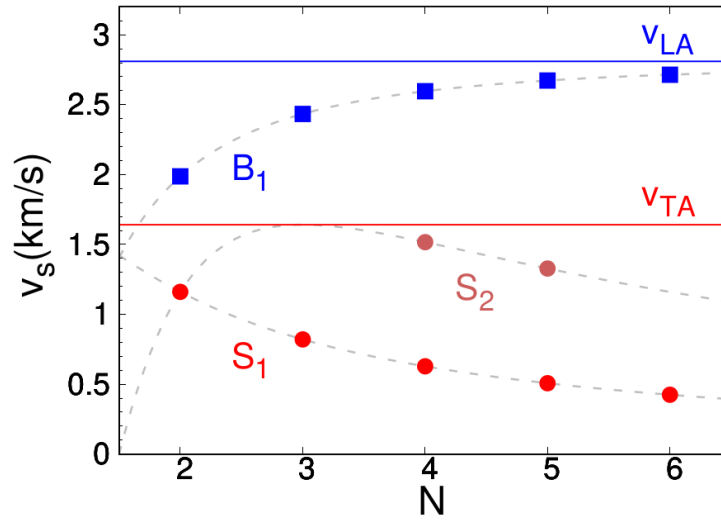


Figura 3.12: velocidades calculadas para los modos B y S identificados por medio de espectroscopía Raman. La interpolación de los valores ajustados se muestra con líneas grises discontinuas y la línea azul(roja) es la velocidad del sonido del cristal macroscópico para los modos longitudinales(transversales).

zada respecto a la de la luz colectada, permitieron obtener la posición de los modos de respiración y de cizalla en función del número de capas moleculares de las muestras. El panel b) de la figura 3.11 muestra la posición de los modos en función de N . Los puntos identificados como S_2 , corresponden al siguiente modo de cizalla observado, aquellos cuyo índice de rama es $j = N - 3$, ya que los modos con $j = N - 2$ (ungerade) no son Raman activos. La línea gris punteada es el ajuste de la ecuación (3.8), donde el número de capas N se tomó como una variable continua. En dicho ajuste, el único parámetro libre es f_{B_0} para los modos B , y f_{S_0} para los modos S . Los valores obtenidos son $f_{B_0} = (1,39 \pm 0,03)$ THz y $f_{S_0} = (0,81 \pm 0,03)$ THz. Una estimación de la masa efectiva por unidad de área, teniendo en cuenta las masas atómicas del Mo y del Se junto con el parámetro de red [220, 221], resulta $\mu \simeq 4,41 \times 10^{-6}$ kg/m². Este ajuste nos permite obtener la constante de fuerza elástica por unidad de área K utilizando la ecuación (3.9). Estas resultan $K_{\perp} = 8,42 \times 10^{19}$ N/m³ y $K_{\parallel} = 2,85 \times 10^{19}$ N/m³, valores del orden de los obtenidos para otros TMDCs [205, 214].

Si bien la posición de los modos S y B está completamente relacionada al número de capas moleculares presentes en las muestras, al aumentar N su identificación se dificulta ya que disminuye su intensidad, a la vez que la diferencia de energía entre dos modos consecutivos se reduce fuertemente. Este efecto también ocurre para los modos ópticos, razón por la cual no es posible identificar, por medio de espectroscopía Raman, el número de capas moleculares en muestras de espesor $N \gtrsim 8$.

Una característica más, que será de utilidad en la sección §3.3, puede ser obtenida a partir del modelo de la cadena lineal. La velocidad de propagación acústica de grupo, $v_{B(S)s}$, puede calcularse a partir de la ecuación (3.8). Aplicando la derivada respecto al

vector de onda como $v_{B(S)s} = \frac{d\omega}{dk}$, se obtiene

$$v_{B(S)s}(N, j) = \pi f_{B(S)0} d_0 \cos\left(\frac{k_{N,j} d_0}{2}\right). \quad (3.10)$$

La figura 3.12 muestra la velocidad de propagación acústica calculada para los modos tipo B y S identificados por medio de los experimentos de espectroscopía Raman. La línea gris punteada muestra la interpolación de la ecuación (3.10) utilizando N como variable continua, mientras que los puntos son los obtenidos al aplicar la ecuación (3.10) a los puntos experimentales presentados en el panel b) de la figura 3.11. Como los modos B y S pertenecen a diferentes tipos de ramas, las velocidades de grupo correspondientes poseen un comportamiento diferente. La velocidad del sonido a lo largo de la dirección de apilamiento para la rama acústica de índice $j = 1$ tiende a la velocidad del sonido del sólido macroscópico. Por esta razón, v_B crece como función de N asintóticamente al valor de la velocidad acústica longitudinal en la dirección de apilamiento (v_{LA}), mientras que v_S disminuye, tendiendo a cero al aumentar N . La velocidad acústica longitudinal(transversal) del cristal macroscópico a lo largo de la dirección de apilamiento ($v_{LA}(v_{TA})$), puede obtenerse como el límite de $v_B(v_S)$ [ecuación (3.10)] para $j = 1$ y $N \rightarrow \infty$. Las velocidades del sonido estimadas para el cristal macroscópico son $v_{TA} = 1630$ m/s y $v_{LA} = 2820$ m/s.

Como puede observarse en las figuras 3.7 y 3.8, los espectros de dispersión Raman presentan un cambio significativo al variar la longitud de onda con la cual se realiza el experimento. Esta variación da cuenta de los diferentes estados electrónicos implicados en los experimentos para distintas longitudes de onda del láser, así como del acoplamiento de estos estados electrónicos con los distintos modos vibracionales. Habiéndose descrito los modos observados y accesibles en los experimentos de espectroscopía Raman para las muestras de pocas capas de MoSe₂, a continuación, se presenta un estudio detallado de los efectos de resonancia.

3.2.1. Raman resonante con estados electrónicos confinados

Al cambiar la longitud de onda del láser con la cual se realizan los experimentos, todos los modos vibracionales accesibles considerados muestran efectos de resonancia. La comparación de espectros de dispersión Raman medidos a energías muy diferentes exige la correcta normalización de dichos espectros. Luego de normalizar los espectros por el tiempo de adquisición y la intensidad del láser, se normalizaron por la integral de la señal de silicio proveniente del sustrato que se observa a 522 cm^{-1} . Dado que el pico de dispersión Raman del silicio muestra también una resonancia a altas energías de excitación, es necesario corregir este efecto por un factor que tenga en cuenta dicha resonancia. La intensidad Raman del silicio en función de la longitud de onda a la cual

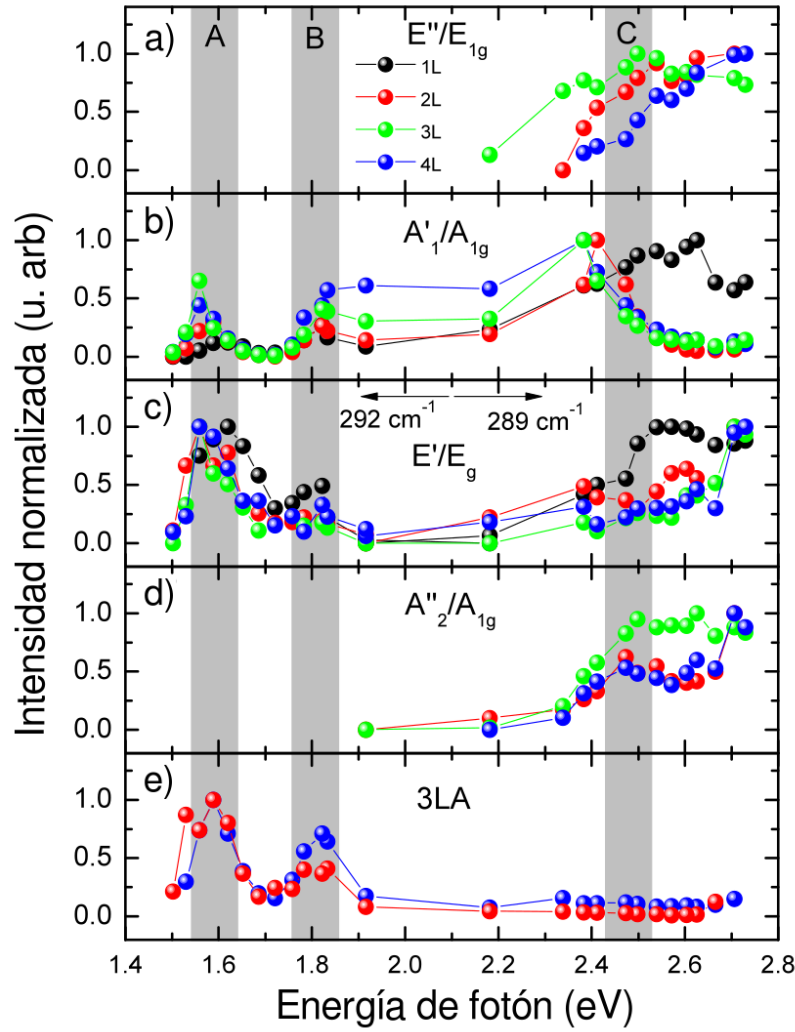


Figura 3.13: intensidad normalizada de a) modo E''/E_{1g} a 170 cm^{-1} , b) modo A'_1/A_{1g} a 242 cm^{-1} , c) modos E'/E_g en torno a 290 cm^{-1} , d) los modos A''/A_{1g} a 354 cm^{-1} y e) el tercer armónico del fonón $LA(M)$ a 455 cm^{-1} en función de la energía del láser de excitación para 1L-MoSe₂ (puntos negros), 2L-MoSe₂ (puntos rojos), 3L-MoSe₂ (puntos verdes) y 4L-MoSe₂ (puntos azules). Las regiones sombreadas representan la ubicación aproximada de los excitones A y B y de la región C.

se realiza el experimento fue obtenida de la referencia [222]. Finalmente, las muestras multicapa de MoSe₂ se encuentran depositadas sobre sustratos que poseen una estructura de SiO₂/Si que produce interferencias ópticas y que tienen un fuerte impacto en las intensidades Raman medidas [74, 213, 223]. Por este motivo, es necesario tener en cuenta este efecto de mejora de la señal (*enhancement factor*) debido al sustrato. El proceso de normalización se encuentra presentado en el apéndice C con mayor detalle, donde también se calcula el factor de mejora y se propone una aproximación en el caso en que la longitud de penetración de la luz en el sustrato sea mucho mayor que la divergencia del haz incidente.

Para muestras de una a cuatro capas moleculares de MoSe₂, se estudiaron los efectos

de resonancia en la dispersión Raman con los distintos estados electrónicos en el rango NIR-VIS. La figura 3.13 presenta la intensidad en función de la energía de fotón del láser para el fonón E''/E_{1g} a 170 cm^{-1} [panel a)], el fonón A'_1/A_{1g} cerca de 242 cm^{-1} [panel b)], el fonón E'/E_g cercano a 290 cm^{-1} [panel c)], el fonón A''_2/A_{1g} a 354 cm^{-1} [panel d)], y para el tercer armónico del fonón $LA(M)$ [panel e)]. Los modos E''/E_{1g} a 170 cm^{-1} y A''_2/A_{1g} a 354 cm^{-1} , propios de muestras multicapa, no son Raman activos en las monocapas, y solo se observan para energías de excitación por encima de $2,2\text{ eV}$, presentando una resonancia en torno a los $2,5\text{ eV}$. Resultados similares se obtuvieron en el MoS_2 [75] y para el modo A''_2/A_{1g} en WSe_2 [224]. Estos autores explican esta observación por el hecho de que, en contraste con los excitones A y B cuyas funciones de onda están fuertemente limitadas a las capas individuales, en la región C los estados electrónicos que participan de la excitación están deslocalizados a lo largo de toda la estructura [225, 226]. Como resultado de este efecto, en la región C la luz puede acoplarse efectivamente a estos modos fonónicos.

El modo E'/E_g -LO ($\sim 292\text{ cm}^{-1}$) presenta una resonancia con excitones A y B a $1,6$ y $1,8\text{ eV}$, respectivamente, mientras que el fonón E'/E_g -TO ($\sim 289\text{ cm}^{-1}$) aumenta su intensidad al realizar experimentos con fotones de mayor energía, cerca de la región C a $2,4\text{ eV}$. Estos fonones asociados a modos LO y TO no se lograron observar simultáneamente. Además de estas resonancias, la intensidad del modo E'/E_g -TO parece aumentar continuamente al aumentar la energía del láser de excitación. En el caso de la monocapa, para la que estos dos modos son más pronunciados, la resonancia parece tener un máximo en torno a los $2,6\text{ eV}$, en la región C [196].

Los modos A'_1/A_{1g} [panel b) de la figura 3.13], cercanos a 242 cm^{-1} , se observan para todas las multicapas analizadas, y presentan para la muestra 1L-MoSe_2 una resonancia a alta energía cercana a $2,6\text{ eV}$ en la región C [196]. Al aumentar el número de capas, esta resonancia de alta energía se ubica en torno a los $2,4\text{ eV}$. Una segunda resonancia, observada a $1,8\text{ eV}$, se corresponde con el excitón B [196]. La energía de esta resonancia no parece depender del número de capas o bien su variación es menor al límite de resolución del experimento. Al disminuir aún más la energía de fotón del láser, se observa una tercera resonancia asociada al excitón A [196], el cual define el gap semiconductor de la muestra. Al igual que en el caso del modo E'/E_g -LO, esta resonancia se produce cercana a los $1,6\text{ eV}$ y su energía se modifica apreciablemente al variar el número de capas. La energía del excitón A y de la región C parecen depender de la cantidad de capas, mientras que la energía del excitón B , no. Tal evolución para los excitones A y B y la región C en función del número de capas fue observada anteriormente en mediciones de la función dieléctrica del WSe_2 y del MoSe_2 [187, 227]. Estos resultados, en relación con las diversas resonancias observadas para todos los modos fonónicos del MoSe_2 , parecen diferentes en comparación con los reportados para MoS_2 , donde los modos con simetría tipo A solo se muestran a altas energías del láser

de excitación, mientras que los modos tipo E presentan una resonancia exclusivamente con los excitones A y B [228]. Para el caso del MoSe₂, se observa que los modos de simetría A'_1/A_{1g} poseen una clara resonancia en las tres regiones, mientras que el fonón E'/E_g -LO muestra una resonancia con los excitones A y B y el fonón E'/E_g -TO solo es accesible para altas energías de excitación (región C).

Algunos modos, como los de E'/E_g y A''_2/A_{1g} , poseen una intensidad que, por encima de la resonancia observada a las energías de la región C , aumenta considerablemente al aumentar la energía de fotón del láser. Esta segunda resonancia fue observada en otros TMDCs semiconductores y podría estar relacionada con transiciones dentro de la banda de valencia desde bandas electrónicas ubicadas a ~ 2 eV por debajo del gap en el punto K [77, 229, 230]. Esta hipótesis debería aclararse desde un punto de vista teórico, por medio de cálculos relativos a las bandas electrónicas del material, así como con experimentos de dispersión Raman realizados en el rango UV.

En contraste con el caso de los modos ópticos descritos anteriormente, los armónicos del modo LA muestran una resonancia pronunciada solo con los excitones A y B , siendo apenas visibles cuando se realizan experimentos a mayores energías. Este comportamiento se presenta en el panel e) de la figura 3.13 para las muestras de 2 y 4 capas de MoSe₂. Al igual que en el caso de MoS₂ [72], cuando se usa una energía de excitación cercana a la de los excitones A o B , estas réplicas de fonones acústicos pueden convertirse en la contribución dominante en el espectro de dispersión del MoSe₂, como se presentó en la figura 3.7.

La resonancia con el excitón A para el modo de simetría A'_1/A_{1g} se presenta en detalle en el panel a) de la figura 3.14 para energías de excitación entre 1,4 y 1,8 eV. La fotoluminiscencia (PL) de estas muestras, correspondiente a la recombinación del par electrón-hueco desde el excitón A [231], se encuentra en el panel b) de esta figura. Como se explicó anteriormente, existe un pequeño cambio en la energía de la luminiscencia del MoSe₂, que se ubica en 1,57 eV para una capa, 1,54 eV para dos capas y a 1,52 eV para tres y cuatro capas. Las resonancias Raman de los modos A'_1/A_{1g} se centran, en cambio, a las energías 1,610 eV, 1,575 eV, 1,560 eV y 1,560 eV para 1L a 4L-MoSe₂, respectivamente. La razón de este corrimiento entre la energía de emisión del excitón A y la resonancia fonónica correspondiente podría significar que se accede a una resonancia saliente (ver sección 1.2.2), ya que la intensidad máxima de la dispersión Raman se observa cuando la energía del fotón entrante es igual a la suma de la energía del excitón más la energía del fonón dispersado ($240 \text{ cm}^{-1} \sim 0,04 \text{ eV}$).

Finalmente, describiremos la resonancia obtenida para los modos acústicos de cizalla con simetría tipo E y de respiración con simetría tipo A . Acceder a estos modos en experimentos de espectroscopía Raman presenta ciertas dificultades técnicas, ya que su baja energía hace difícil filtrar la energía de corrimiento Raman de la energía del láser. Es por esta razón que en la literatura suele encontrarse el estudio de estos modos a

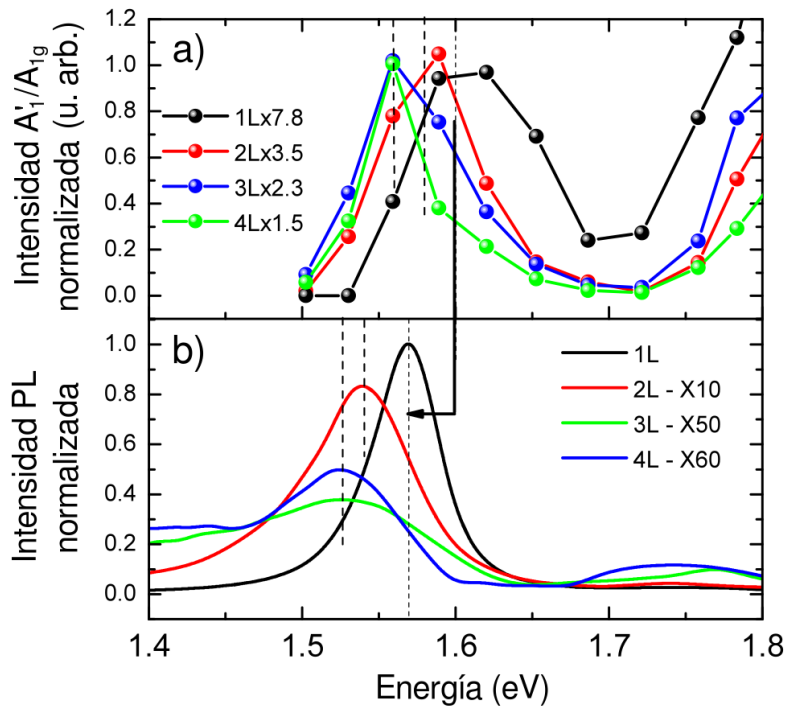


Figura 3.14: a) Intensidad normalizada del modo A'_1/A_{1g} a 242 cm^{-1} en función de la energía de fotón del láser. b) Intensidad de la fotoluminiscencia, normalizada a la intensidad máxima de la monocapa de MoSe_2 . Las líneas discontinuas verticales indican los máximos de la intensidad Raman en a) y de la luminiscencia en b).

una única longitud de onda, utilizando para ello filtros ópticos de tipo *notch*. En este trabajo, en cambio, el uso de un espectrómetro triple en su configuración substractiva permitió realizar el estudio de la resonancia Raman en estos modos para todo el rango NIR-VIS.

El panel a) de la figura 3.15 presenta los espectros de dispersión Raman de los modos de cizalla (S) y respiración (B) para una muestra de 2L- MoSe_2 , medida para longitudes de onda entre 458 y 647 nm. El modo S se observa a 21 cm^{-1} y el B a 34 cm^{-1} , siendo la energía de estos modos constante al variar la longitud de onda de excitación. El panel b) de la figura muestra la evolución de la intensidad de los modos normalizada en función de la energía de fotón del láser. Como puede observarse, el comportamiento de la resonancia es notoriamente distinto. El modo de cizalla de simetría de tipo E exhibe una resonancia pronunciada cercana a $\sim 2,4\text{ eV}$, similar a la resonancia observada para los modos ópticos de tipo A en torno a la energía de la región C . En contraste, el modo de respiración de simetría tipo- A no muestra esta resonancia y su intensidad aumenta al aumentar la energía de fotón del láser. Para energías del láser por debajo de $2,4\text{ eV}$ en el caso del modo tipo B , y por debajo de $1,95\text{ eV}$ en el caso del modo S , no fue posible observar estos modos debido a su baja intensidad y el crecimiento de la fotoluminiscencia al acercarse a la energía de los excitones. De manera análoga al modo $E'/E_g\text{-TO}$ a 289 cm^{-1} y al modo A'_2/A_{1g} a 354 cm^{-1} , la intensidad

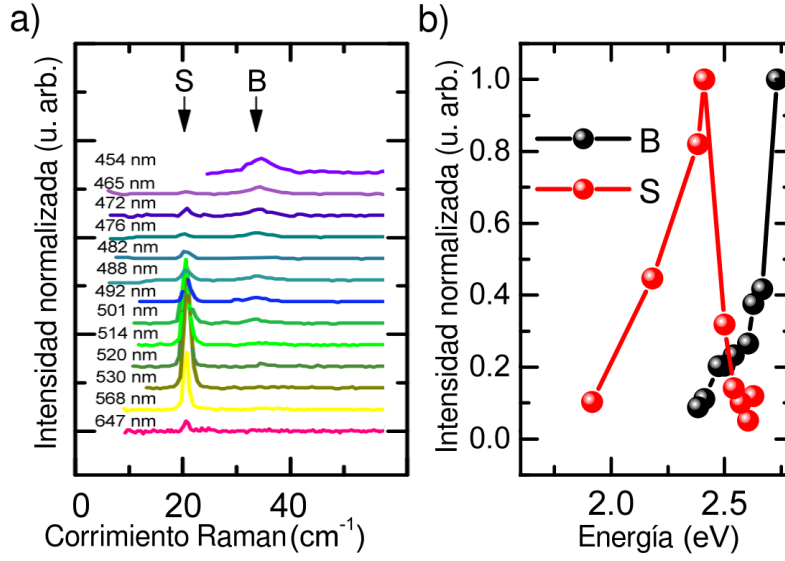


Figura 3.15: a) Espectros de dispersión Raman de 2L-MoSe₂ para longitudes de onda entre 458 y 647 nm donde se observan los modos de cizalla (*S*) y respiración (*B*). b) Evolución de la intensidad normalizada del modo de cizalla (puntos rojos) y del modo de respiración (puntos negros) en función de la energía del láser de excitación.

del modo de respiración parece mostrar una resonancia por encima de la región *C*. Esta diferencia en el tipo de resonancia para los modos tipo *S* y tipo *B* fue observada para diferentes TMDCs, mostrando relaciones de intensidad muy diferentes entre ellos [104, 204, 205, 214, 215].

Para concluir, en esta sección se ha presentado un estudio exhaustivo de la dispersión Raman de monocapas y multicapas de MoSe₂, donde se mostró la existencia de modos accesibles no reportados previamente en la literatura. Por medio de experimentos de espectroscopía Raman resonante se estudiaron los efectos de resonancia en torno a los excitones *A* y *B* del material, así como en torno a las absorciones en torno a la región *C*. Estos experimentos muestran que la espectroscopía Raman resonante se presenta como una herramienta bien adaptada para estudiar el acoplamiento entre los electrones y los modos vibracionales en muestras delgadas de materiales MX₂. En particular, se mostró que el modo acústico de cizalla presenta una resonancia pronunciada en la región *C*, mientras que el modo acústico de respiración junto con los modos E'/E_g y A_2''/A_{1g} , presentan una intensidad que crece al aumentar la energía de fotón del láser, sugiriendo la existencia de una resonancia no explorada en el rango UV.

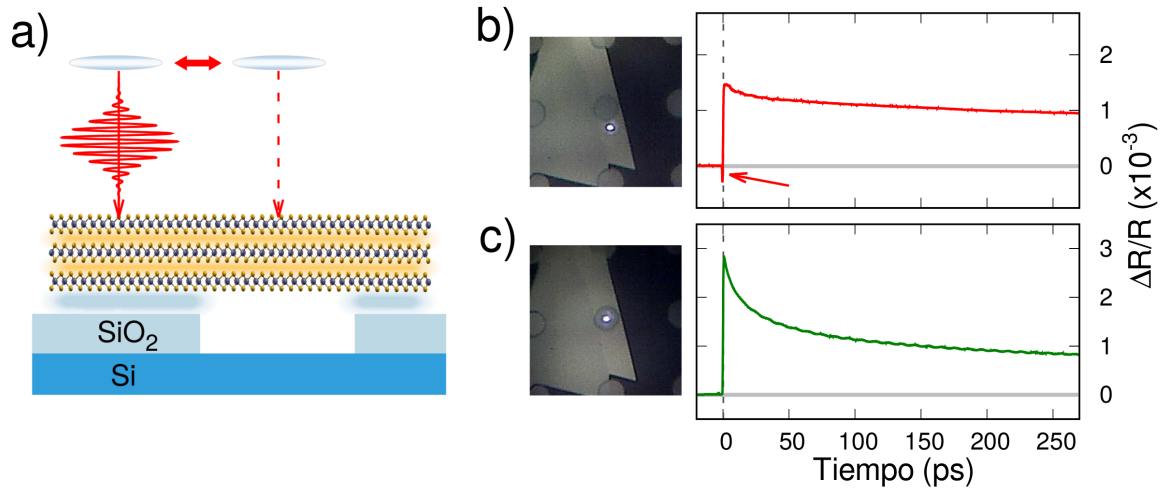


Figura 3.16: a) Esquema del pulso láser incidiendo sobre una muestra de MoSe₂ depositada o suspendida. Los espacios sombreados entre las capas moleculares del MoSe₂ (amarillo) y entre el MoSe₂ y el SiO₂ (azul claro) indican las diferentes interacciones de tipo van der Waals. b) y c) Reflectividades transitorias $\Delta R/R$ típicas y sin procesamiento, para una muestra depositada y una muestra suspendida, respectivamente. Las imágenes ópticas, tomadas a través del objetivo de 100 \times , muestran la precisión en la localización del láser sobre la muestra en las distintas condiciones.

3.3. Espectroscopía ultrarrápida en multicapas de MoSe₂

Nos centraremos ahora en el estudio de la dinámica temporal de los modos acústicos en las muestras de 2H-MoSe₂ multicapa. Las mediciones de la reflectividad óptica diferencial ($\Delta R/R$) se realizaron a temperatura ambiente, utilizando el láser de Ti:Za entre 785 nm y 835 nm de longitud de onda y pulsos de aproximadamente 100 fs de duración. Las potencias medias utilizadas para los diversos experimentos fueron de 400 μ W para el pump y 100 μ W para el probe, esta relación 4:1 y los valores de fluencia que se desprenden de la potencia media coinciden con los utilizados en experimentos similares [87, 88]. La focalización de los haces se realizó por medio de un objetivo de 100 \times , permitiendo enfocar el láser hasta una cintura por debajo de 1 μ m de diámetro. Dado que los orificios en el sustrato poseen un diámetro mayor, de 6 μ m, fue posible ubicar el láser con precisión tanto en regiones donde las muestras se encuentran depositadas como en regiones donde las muestras se encuentra suspendidas. El panel a) de la figura 3.16 esquematiza esta situación, en la cual es posible realizar experimentos de pump-probe en ambas condiciones.

Las imágenes ópticas en la figura 3.16 [paneles b) y c)] muestran la precisión obtenida al focalizar el láser sobre una muestra de MoSe₂ con $N > 8$, donde puede observarse claramente la iluminación del láser centrado en la muestra suspendida o a un lado, es decir, donde la muestra se encuentra depositada. En las imágenes ópticas pueden observarse líneas que definen regiones con tonalidades levemente diferentes es-

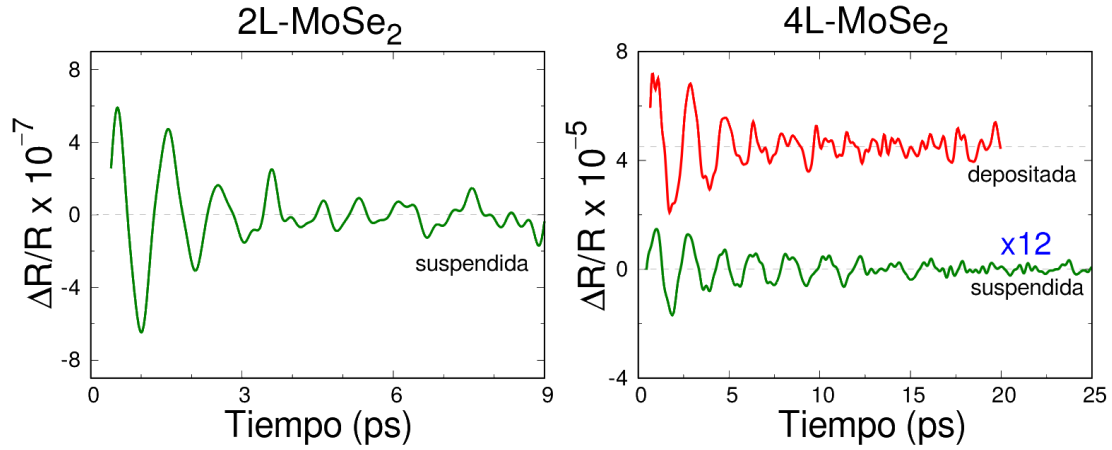


Figura 3.17: oscilaciones fonónicas extraídas de las mediciones de pump-probe en muestras de 2L- y 4L-MoSe₂. En ambos casos se presenta la medición sobre muestras suspendidas, mientras que para el caso de 4L se presenta también la medición sobre la muestra depositada.

tas regiones corresponden a sitios de la muestra con diferente número de capas. De estas dos imágenes presentadas, es posible deducir que el láser se encuentra sobre la *misma* muestra, es decir, con la misma cantidad de capas moleculares, y que la única diferencia es la adhesión o no al sustrato. También en esos paneles se presentan las reflectividades transitorias medidas en ambas condiciones, con una longitud de onda del láser de 805 nm. Luego de la coincidencia ($t = 0$), la muestra depositada presenta una desviación impulsiva de la señal $\Delta R/R$ a valores negativos, que en el panel b) se indica con una flecha. Posteriormente, la señal cambia rápidamente a valores positivos y posee una relajación suave al equilibrio. En la muestra suspendida, en cambio, luego de la excitación solo se observa un decaimiento exponencial más marcado. Estas diferencias son un comportamiento sistemático a esta longitud de onda que permite, además de la imagen óptica, distinguir en qué situación nos encontramos, es decir, si el láser está en una posición donde la muestra se encuentra depositada o suspendida. En ambas mediciones, en particular en la de la muestra suspendida, puede observarse sobre la señal electrónica oscilaciones tenues, correspondientes a los modos fonónicos excitados en las muestras.

La medición de la reflectividad transitoria con la técnica de pump-probe se realizó en más de 15 muestras diferentes, varias de las cuales poseen $N > 8$. Los modos accesibles, como se expresó en la sección §1.2.3, son longitudinales en la dirección normal a la superficie de la muestra [78, 83, 134] es decir que, en el caso de las muestras de MoSe₂ multicapa, se accede a los modos acústicos de respiración (tipo B), siendo los de cizalla (S) inaccesibles. La figura 3.17 presenta para las muestras de 2 y 4 capas moleculares las oscilaciones fonónicas extraídas de los experimentos de pump-probe como se explicó en la sección §1.2.3. En todos los casos posibles, los experimentos se realizaron tanto para muestras suspendidas como depositadas, aunque en el caso

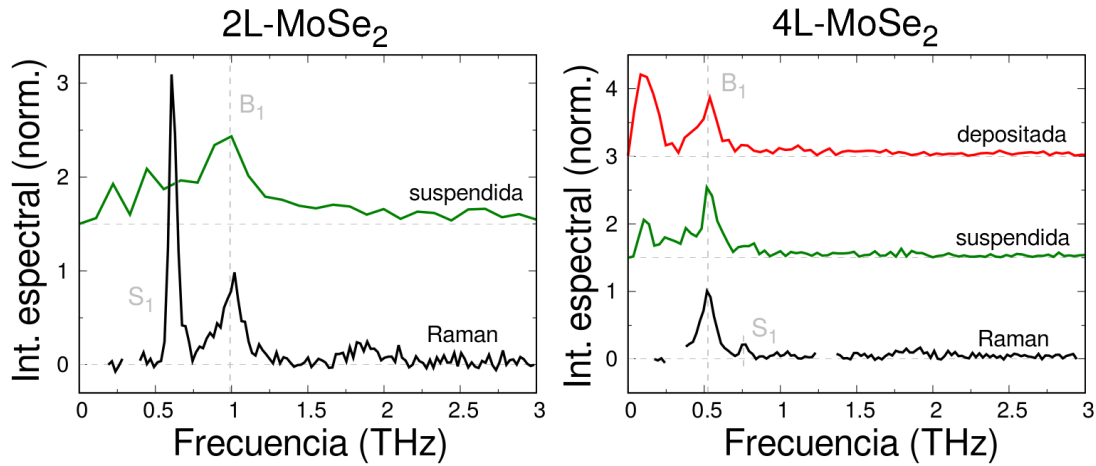


Figura 3.18: transformada numérica de Fourier de las oscilaciones fonónicas presentadas en la figura 3.17 normalizadas a la intensidad del modo B_1 . Se presenta también las mediciones de espectroscopía Raman realizadas para las mismas muestras.

de 2L no se obtuvo señal fonónica de la muestra depositada, probablemente, debido a la corta vida media del modo. La señal fonónica obtenida para la muestra de 2L suspendida (figura 3.17) es tenue, de modo que $\Delta R/R$ es del orden de 10^{-7} y su dinámica vibracional es muy veloz. Transcurridos ~ 4 ps las oscilaciones generadas se disipan al perder su coherencia y caen bajo el nivel de ruido. Para el caso de la muestra de 4L, la medición realizada sobre el sistema suspendido posee una dinámica más lenta, las oscilaciones coherentes se logran distinguir hasta transcurrir 12 ps luego de la excitación, a la vez que la señal es diez veces más intensa. La medición sobre la muestra depositada de 4L presenta, comparativamente, una intensidad diez veces mayor que el caso suspendido, probablemente relacionado a los efectos del sustrato, a la vez que el cambio en las condiciones de contorno reduce a la mitad el tiempo en que el modo acústico excitado puede ser observado.

La figura 3.18 muestra la transformada numérica de Fourier (nFT) de las oscilaciones fonónicas presentadas en la figura 3.17. Cada espectro se encuentra normalizado a la intensidad del modo a ~ 1 THz para la muestra 2L-MoSe₂ y a la intensidad del modo a $\sim 0,5$ THz para la de 4L-MoSe₂. En la misma figura se encuentra la medición de espectroscopía Raman realizada sobre las mismas muestras en la región de los modos acústicos. Como puede observarse, en ambos casos el modo accesible a los experimentos de pump-probe coincide con la frecuencia del modo B_1 , incluso en el caso de los experimentos realizados sobre la muestra de 4L depositada.

Comparativamente, los anchos espectrales del modo B_1 en las mediciones de Raman y de pump-probe son similares en la muestra de 4L-MoSe₂, enmascarándose las diferencias en la dinámica vibracional observada en el espacio temporal (figura 3.17). Si bien los experimentos de pump-probe presentan mayores dificultades con respecto a la espectroscopía Raman y existe una menor cantidad de modos accesibles, los experi-

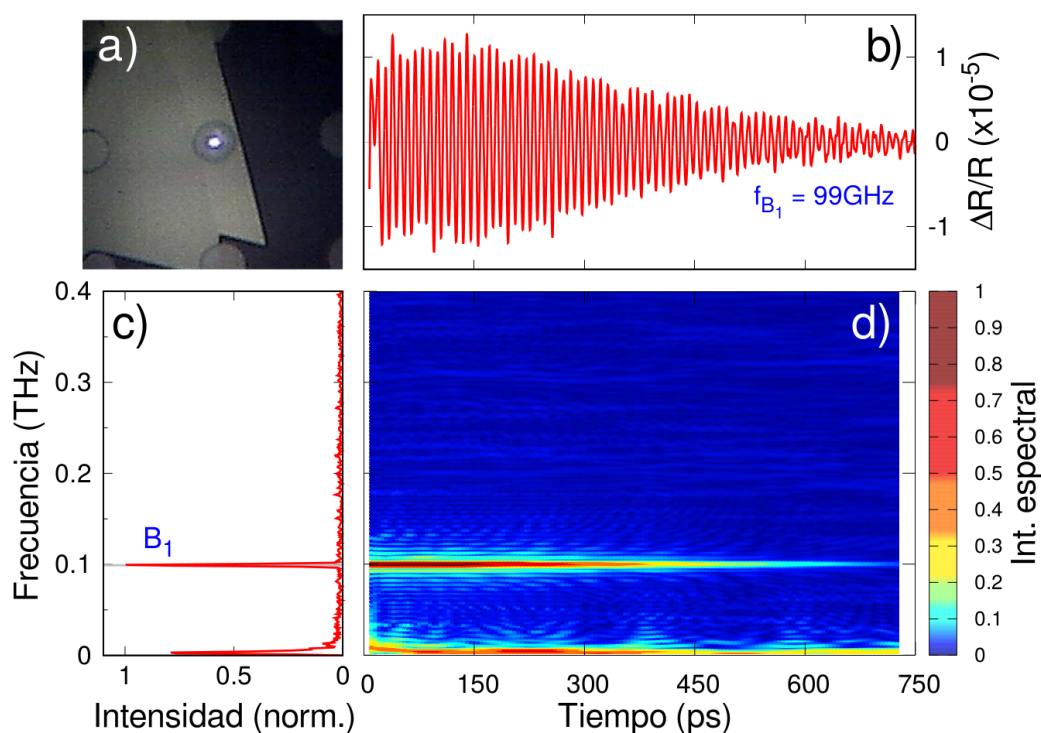


Figura 3.19: a) Imagen óptica tomada a través del objetivo de $100\times$ que muestra la posición del láser sobre la muestra suspendida de 22L-MoSe₂. b) Oscilación extraída y filtrada del modo acústico presente en la medición de la reflectividad transitoria. c) Transformada de Fourier numérica de la señal. d) Mapa de densidad de la transformada de Fourier por ventanas de la señal.

mentos de pump-probe mostraron tener la sensibilidad suficiente para observar incluso los modos vibracionales B_1 de la bicapa. A la vez, esta técnica posibilita acceder directamente a la dinámica temporal para analizar, por ejemplo, los efectos de adhesión de las muestras al sustrato, así como la vida media de las oscilaciones.

La figura 3.19 presenta el análisis de la señal de pump-probe obtenida para una muestra suspendida, cuyo ancho es mayor a ocho capas moleculares. La fotografía del panel a) muestra que si bien no se encuentra caracterizado el espesor de la muestra, ésta no posee una gran cantidad de capas moleculares, ya que es posible observar a través de la misma la perforación en el sustrato. En el panel b) se encuentran las oscilaciones correspondientes al modo excitado coherentemente por medio de esta técnica y filtrado numéricamente. Esta señal oscilatoria describe cómo el modo excitado a tiempo $t = 0$ evoluciona reduciendo su intensidad inicial debido a la amortiguación fonónica. La dinámica de este modo es mucho más lenta que las observadas anteriormente, ya que puede ser observado hasta transcurridos 750 ps luego de la excitación. Este hecho confirma que al aumentar el espesor de las muestras el tiempo de vida de los modos accesibles también aumenta. Las componentes espectrales de la señal fonónica sin filtrar se encuentran analizadas en el panel c) por medio de la nFT de la señal en el espacio temporal. Este espectro muestra un *único* pico agudo perfectamente definido a 99 GHz,

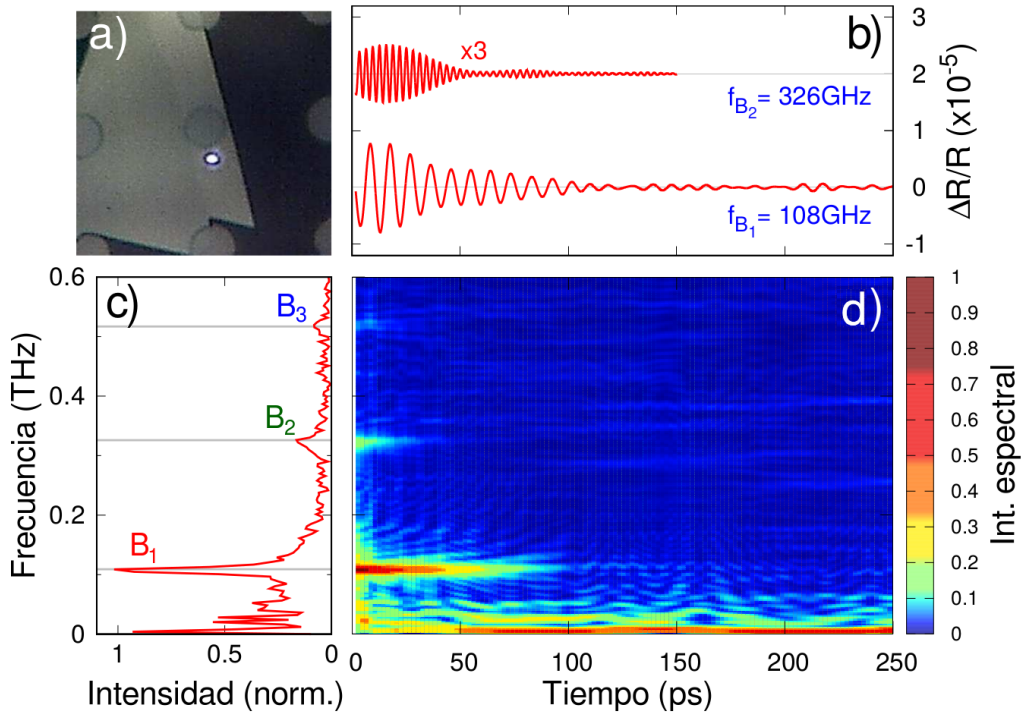


Figura 3.20: a) Imagen óptica tomada a través del objetivo de $100\times$ que muestra la posición del láser sobre la muestra depositada de 22L-MoSe₂. b) Oscilaciones extraídas y filtradas de los modos acústicos presentes en la medición de la reflectividad transitoria. c) Transformada de Fourier numérica de la señal. d) Mapa de densidad de la transformada de Fourier por ventanas de la señal.

cuyo ancho se encuentra casi limitado por Fourier y, como se mostró anteriormente, se encuentra a la frecuencia del modo B_1 . Para caracterizar la dinámica en el dominio espectral, en el panel d) se presenta un mapa de densidad de la transformada numérica de Fourier por ventanas (wnFT), donde el ancho de la ventana temporal utilizada es de $\Delta T = 200 \text{ ps}$. El mapa de colores muestra que no se observan armónicos del modo B_1 , es decir, ramas acústicas con $j > 1$ excitadas en la muestra. El ruido a baja frecuencia en los paneles c) y d) probablemente se deba a las componentes de la señal electrónica que no lograron ser correctamente sustraídas de la reflectividad transitoria.

Entre las muestras suspendidas y depositadas con $N > 8$ se observaron algunas diferencias adicionales en la dinámica de los modos acústicos que no habían sido encontradas en las muestras más delgadas (por ejemplo, las presentadas en las figuras 3.17 y 3.18). La figura 3.20 presenta el análisis de la señal obtenida en la misma muestra de la figura 3.19, pero en el caso depositado, como se distingue en el panel a). En el panel b) se encuentra la señal temporal filtrada para los modos de 108 GHz y 326 GHz. A diferencia del caso suspendido es posible acceder a más de un modo. La dinámica general de los fonones excitados es más rápida y tan solo $\sim 100 \text{ ps}$ luego de la excitación no se distinguen más oscilaciones. En el panel c) se encuentra la nFT de la señal fonónica, donde pueden observarse tres picos, el primero correspondiente al B_1 a $\sim 108 \text{ GHz}$, el

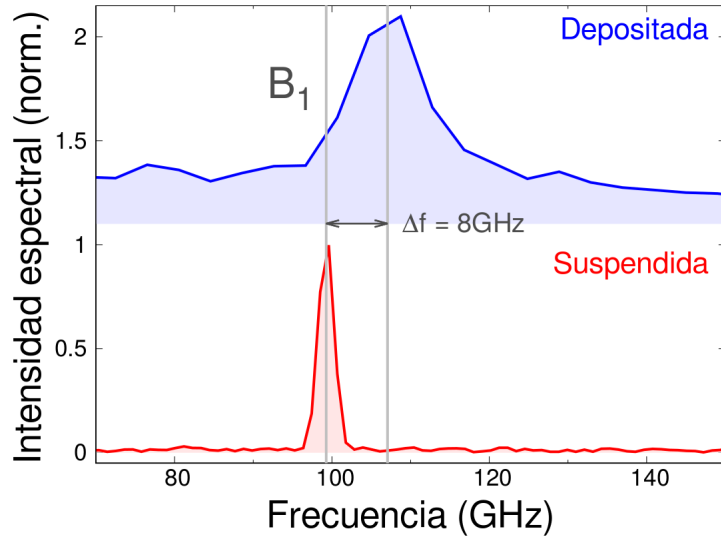


Figura 3.21: nFT de la señal fonónica para la muestra depositada (azul) y suspendida (rojo) en el rango de frecuencia donde se observa el modo vibracional B_1 . Para la muestra depositada este modo se encuentra a una frecuencia ~ 8 GHz mayor que en la muestra suspendida.

segundo al B_2 ($j = 3$), con una frecuencia tres veces mayor (~ 326 GHz) y, por último, el B_3 ($j = 5$), mucho más tenue y con una frecuencia cinco veces mayor (~ 540 GHz). El panel d) presenta la wnFT de la señal fonónica calculada con una ventana temporal de $\Delta T = 200$ ps donde, nuevamente, se observa la dinámica más rápida de los modos. Cabe destacar que los tiempos de observación son menores para las frecuencias más altas. Al igual que en el caso de la muestra suspendida, el ruido de baja frecuencia (≤ 25 GHz) de los paneles c) y d) se debe probablemente al proceso de sustracción de la señal electrónica.

En la figura 3.21 se muestra la nFT de la señal fonónica para la muestra depositada (azul) y suspendida (rojo) en el rango de frecuencia donde se halla el modo vibracional B_1 . Como puede observarse, existe una diferencia apreciable en la frecuencias de estos modos, siendo ~ 8 GHz mayor para el caso de la muestra depositada. Asimismo, el mayor ancho espectral en el caso de la muestra depositada se debe al tiempo de observación notoriamente menor. Estas diferencias dan cuenta de la modificación en la dinámica fonónica debido a la adhesión de estos sistemas a los sustratos en que son depositados. Este efecto, como se desarrolla más adelante, se observa para diferentes muestras, siendo siempre la frecuencia del modo B_1 mayor en el caso de las muestras depositadas. Para las muestras de menor número de capas ($N \lesssim 8$) este efecto no se aprecia, probablemente debido a que los picos en el espacio espectral son anchos y definidos por pocos puntos. Los experimentos de pump-probe muestran tener algunas ventajas adicionales para el estudio de estos modos acústicos respecto a la espectroscopía Raman. En los experimentos de dispersión Raman las muestras con $N > 8$ no son distinguibles, ya que los modos ópticos no presentan gran cantidad de diferencias

al variar N y los modos acústicos pierden por completo su intensidad. Por medio de los experimentos de pump-probe el modo B_1 es siempre accesible, a la vez que se encuentran diferencias apreciables en la dinámica temporal de los fonones si estos sistemas se encuentran depositados o suspendidos.

El corrimiento en frecuencia, presentado en la figura 3.21, podría estar relacionado al estrés mecánico diferente al cual se encuentran sometidas las muestras en el caso depositado o suspendido. Si bien en ambas condiciones las muestras pueden sufrir tensión, mientras que en el caso depositado se encuentran sometidas a una deformación no homogénea, las muestras suspendidas pueden estar deformadas por tensión en el plano. Esta tensión es radial desde el centro del círculo de la muestra suspendida hacia su perímetro. Experimentos Raman en muestras de 1L-MoS₂ [232] y cálculos *ab initio* para 1L-MoSe₂ [77] muestran que en estos sistemas la tensión desplaza los modos ópticos a frecuencias más bajas. Sin embargo, son necesarias tensiones muy fuertes capaces de deformar apreciablemente el cristal, muy por encima de las fuerzas de van der Waals responsables de la adhesión de las muestras. No se encontraron en la literatura referencias relativas al cambio de los modos acústicos al tensionar esta clase de sistemas multicapa. Por otro lado, los substratos de SiO₂ son capaces de cambiar el nivel de dopaje de esta clase de sistemas [198], provocando en aquellas muestras depositadas un cambio electrónico que podría ser responsable del “endurecimiento” del fonón. Para continuar con el desarrollo del trabajo se ha supuesto que esta última explicación es la más acertada, de modo que la frecuencia real del fonón B_1 , es decir, la descrita por el modelo de la cadena lineal es la que corresponde a las multicapas suspendidas.

La figura 3.22 muestra la frecuencia del modo B_1 determinada a través de los experimentos de pump-probe como función de la inversa del número de capas moleculares, es decir $1/N$. Los puntos azules son las mediciones para muestras con $N \leq 8$ en las cuales se conoce N por medio del contraste óptico calibrado con AFM y espectroscopía Raman. La curva continua pertenece al modelo de la cadena lineal, es decir la ecuación (3.8), cuyo única variable libre es el valor de $f_{B_0} = (1,39 \pm 0,03)$ THz, ajustado a partir de los experimentos de espectroscopía Raman en las muestras con $N < 8$. Los círculos rojos son las mediciones de pump-probe realizadas en muestras cuyo número de capas era desconocido, es decir, se ajustó el número de capas de cada una de las mediciones para que se ubicaran sobre la curva gris. Mediante este procedimiento se logró determinar el número de capas moleculares de las muestras con gran precisión, con una incerteza por debajo de una capa molecular para las muestras con $N < 20$, y llegando a 6 capas moleculares en las muestras de mayor espesor ($N \sim 500$). El recuadro inferior derecho de la figura 3.22 presenta un detalle del ajuste para las muestras de mayor cantidad de capas moleculares.

La recta punteada gris en la figura 3.22 es la correspondiente al modelo del continuo

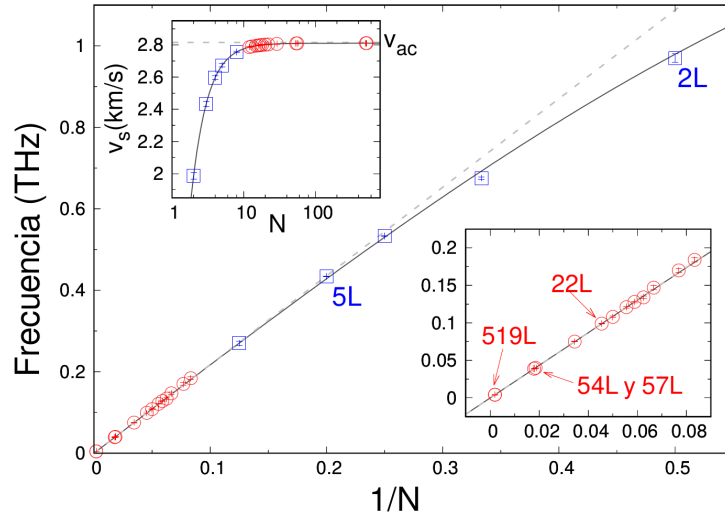


Figura 3.22: frecuencia del modo B_1 en función de la inversa del número de capas moleculares $1/N$. Los cuadrados azules corresponden a las muestras más delgadas, en las que se identificó experimentalmente el número de capas, y la curva continua es el ajuste con el modelo de cadena lineal. Los círculos rojos pertenecen a las muestras más gruesas, donde los valores de N se determinaron utilizando el valor obtenido de f_{B_0} . El recuadro en la parte inferior derecha muestra un detalle de estos últimos casos para N mayores. El recuadro superior a la izquierda muestra la velocidad de grupo calculada para los puntos medidos, y la curva completa es el cálculo como función de N . Las líneas discontinuas en la figura principal y en los recuadros indican el resultado obtenido por medio del modelo elástico del continuo con una velocidad del sonido constante v_{ac} .

elástico, el cual predice una frecuencia del modo fundamental proporcional a $1/N$. Como puede observarse, las principales diferencias respecto al modelo de la cadena lineal se encuentran para las muestras más delgadas, que, en el caso extremo ($N = 2$), sobreestima en un 10 % el valor de la frecuencia. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que aunque la diferencia sea importante solo en el límite de pocas capas, el buen ajuste del modelo es lo que permite determinar con baja incerteza y por medio de una extrapolación el número de capas moleculares en las muestras de mayor N .

Finalmente, el recuadro superior izquierdo presenta la velocidad de grupo de la perturbación acústica en función de N calculada por medio de la ecuación (3.10). La línea gris continua muestra la velocidad derivada por medio de la mecánica del continuo $v_{ac} = 2820 \text{ m/s}$, que no depende de N , y coincide con la velocidad para el modelo de la cadena lineal en el límite de grandes espesores. Esta dependencia de la velocidad con N es un resultado experimental de gran importancia en las próximas secciones, donde la velocidad de grupo es una variable fundamental en la simulación de los experimentos de pump-probe.

Lo que resta del capítulo se organiza de la siguiente manera: inicialmente, se muestran los resultados obtenidos al calcular la señal de pump-probe para sistemas suspendidos. En un segundo paso, se presenta el estudio detallado de una magnitud derivada de las mediciones y los cálculos de pump-probe: el tiempo de decaimiento de los fo-

nonas. Luego, se modelan los resultados experimentales para el caso de las muestras depositadas, introduciendo en el cálculo el efecto de la interfase entre el MoSe₂ y el sustrato y, finalmente, se estudia la resonancia de los experimentos de pump-probe con la longitud de onda en torno al excitón A .

3.3.1. Simulación de la señal de pump-probe para muestras suspendidas

El procedimiento para el cálculo de la señal de pump-probe es el descrito en la sección §1.2.3. Dado que nos centramos en las muestras suspendidas, el sistema considerado para el cálculo del campo eléctrico dentro de la muestra es el consistente con el sistema real, es decir [aire - MoSe₂ - aire - SiO₂ - Si(sustrato)]. Sin embargo, para el cálculo acústico se utilizó el sistema (aire - MoSe₂ - aire), dado que al encontrarse los modos acústicos de la muestra desacoplados con los del sustrato no es necesario incluir estos últimos. Como resultado, el sistema mecánico analizado posee modos discretos, correspondientes a los distintos armónicos del modo B .

Dados los valores de N obtenidos para cada muestra, la frecuencia de los modos fundamental f_{B1} , el índice de refracción del MoSe₂ [196] y la velocidad del sonido v_s como función de N , existen básicamente dos parámetros no correlacionados para ajustar: la constante fotoelástica, que representa solo un factor de intensidad [80], y la constante de amortiguamiento γ [expresión (3.11)], asociada al tiempo de decaimiento τ de la forma

$$\tau = \frac{1}{2\gamma} . \quad (3.11)$$

A continuación, se presentan cuatro casos particulares, capaces de describir esta clase de sistemas en un amplio rango de espesores. Estos son muestras “delgadas” con $N \lesssim 10$, muestras “intermedias” con $10 \lesssim N \lesssim 40$, muestras “gruesas” con $N \gtrsim 40$ y, finalmente, el límite macroscópico. En estos dos últimos casos la absorción de la onda electromagnética deja de ser despreciable, es decir, la profundidad de penetración de la luz (*penetration depth*) es menor o del orden del espesor del sistema. Es en estas condiciones que el modelo utilizado para las simulaciones muestra mayores ventajas sobre una función empírica de la forma $U(t) = A \exp(-t/\tau) \sin(2\pi ft + \phi)$, como se emplea generalmente para derivar la amplitud, frecuencia y fase de los modos [87, 88]

Muestras de espesor “intermedio”

El caso considerado inicialmente es el correspondiente a la medición analizada en la figura 3.19, para la cual se determinó que la membrana posee 22L-MoSe₂. La implementación del programa resuelve los modos acústicos bajo el modelo continuo y no

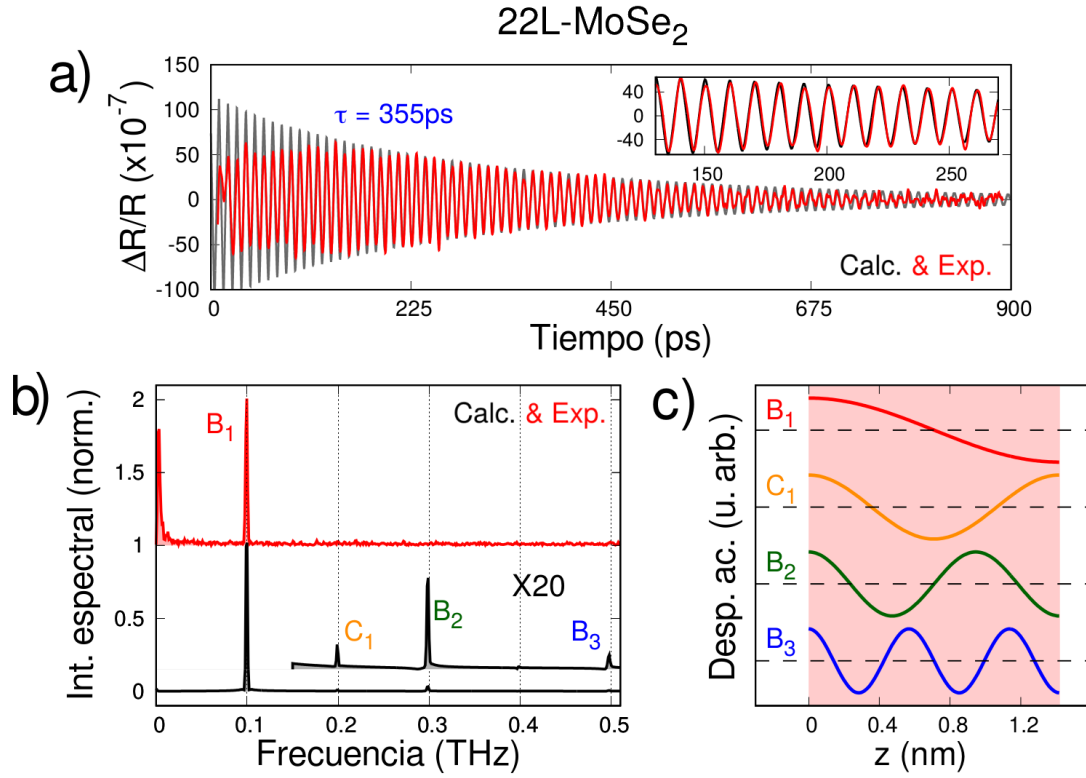


Figura 3.23: a) Señal fonónica extraída (rojo) y simulada (negro) donde la oscilación principal es el modo B_1 para una muestra de 22L-MoSe₂. El recuadro muestra en detalle el buen acuerdo entre ambas. b) nFT de la simulación (negro) y la medición (roja) donde el pico principal es la componente espectral debida al modo B_1 . La simulación presenta también frecuencias superiores muy débiles en las posiciones correspondientes a ramas acústicas superiores. c) Desplazamiento acústico de cada uno de los modos calculados en función de la posición en la muestra.

el modelo de la cadena lineal. Aunque esta aproximación debe tomarse con cuidado en los sistemas más delgados, no hay grandes diferencias por encima de algunas capas moleculares, como muestra la figura 3.22.

El panel a) de la figura 3.23 presenta superpuestas la señal extraída de la medición y el cálculo de $\Delta R(t)/R$ fonónico. La velocidad acústica longitudinal del sonido ($v_{ac} = 2820$ m/s) se obtuvo por medio de la ecuación (3.10) para 22L-MoSe₂. El recuadro en el panel a) muestra el buen acuerdo entre el experimento y la simulación, que logra reproducir con gran precisión la intensidad del fonón desde ~ 150 ps en adelante. Las diferencias observadas inicialmente ($t \lesssim 150$ ps) no son completamente entendidas y probablemente se deban a procesos que no son tomados en cuenta por el modelo.

La comparación del cálculo y de la medición en el espacio espectral se encuentra en el panel b) de la figura 3.23. La vida media del fonón, responsable de la pérdida de intensidad del modo, fue obtenida ajustando la señal en ambos dominios simultáneamente y es $\tau = 355$ ps. En el espacio espectral la simulación reproduce correctamente la intensidad y el ancho del modo B_1 , a la vez que presenta frecuencias más altas cuyas intensidades son muy débiles. El panel c) muestra el desplazamiento acústico para cada

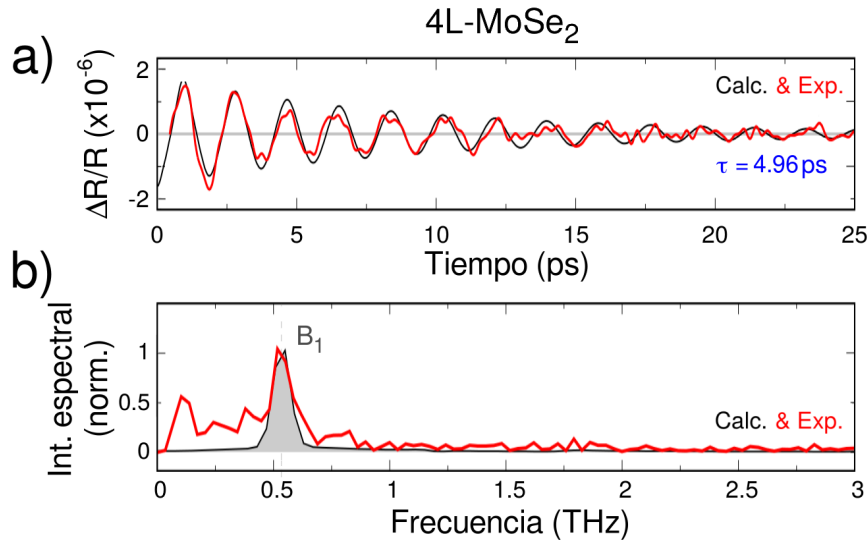


Figura 3.24: a) Señal fonónica (curvas rojas) en el dominio del tiempo mostrando las oscilaciones extraídas en la medición de pump-probe de una muestra de 4 capas de MoSe₂. b) nFT de los transitorios presentados en el panel a). Las curvas negras son las simulaciones que simultáneamente se ajustan a los experimentos en ambos dominios.

uno de los modos observados en el cálculo. En la simulación se observan picos adicionales cuyas frecuencias son las ramas acústicas del modo B con $j = 2, 3$ y 4 en la ecuación (3.8). Debe notarse que el modo llamado C_1 pertenece a la rama con $j = 2$, que no es Raman activa [218]. Para todas estas frecuencias superiores, la intensidad obtenida en la simulación es muy reducida y en el espectro real estos picos se encontrarían por debajo del nivel de ruido.

Muestras “delgadas”

El modelo propuesto para el cálculo de la señal de pump-probe (sección §1.2.3) considera continua la variable espacial z que describe la posición interna en la muestra. El cálculo de los campos eléctricos, de desplazamiento acústico y de las funciones que describen la generación y la detección en el proceso de pump-probe resulta, entonces, de un modelo continuo que no es del todo correcto en las muestras más delgadas donde el número de capas moleculares, y, en definitiva, el número de capas atómicas, es muy reducido.

La figura 3.24 presenta en su panel a) la señal fonónica medida para una muestra de 4L y la simulación considerando el sistema continuo. Como puede observarse, el cálculo muestra el buen acuerdo entre el experimento y la simulación que incluso reproduce la oscilación principal de la señal hasta por encima de los 15 ps. El panel b) muestra la comparación en el espacio espectral, donde la principal diferencia se debe al ruido de baja frecuencia de la señal.

La velocidad acústica utilizada para el cálculo no es la descrita por el sistema

continuo, sino que se utilizó la calculada por medio del modelo de la cadena lineal, presente en el recuadro superior de la figura 3.22 [ecuación (3.10)], y que es función de N . Para un sistema de 4L esta es $v_s = 2600$ m/s. El parámetro de ajuste restante es la constante de amortiguamiento, γ , la cual implica una vida media del fonón de $\tau = 4,96$ ps, muy inferior al caso de las 22L-MoSe₂. Aunque solo se observa el modo B_1 , en el cálculo se consideraron los primeros tres modos ($j = 1, 2, 3$) que son los modos que el sistema discreto de cuatro capas moleculares posee.

Si bien aproximar el sistema discreto a uno continuo en el caso de muestras delgadas no es del todo correcto, puede observarse que el modelo describe con un muy buen acuerdo la señal experimental; es decir, en este caso, el modelo reproduce fenomenológicamente el experimento de pump-probe y la dinámica de los modos acústicos accesibles.

Muestras “gruesas”

La muestra analizada en este caso posee 57 ± 2 capas moleculares de MoSe₂, correspondientes a un espesor $d = 36,8$ nm. Utilizamos la denominación de “muestras gruesas” en aquellas muestras cuyo espesor (d) es del orden o mayores que la profundidad de penetración óptica

$$\delta_p = \frac{\lambda_{op}}{4\pi\Im m(n)} \sim 100 \text{ nm}, \quad (3.12)$$

donde $\lambda_{op} = 805$ nm es la longitud de onda central del láser y n el índice de refracción complejo del MoSe₂. La intensidad del pulso pump disminuye al atravesar la muestra siguiendo el perfil de absorción, a la vez que excita modos acústicos longitudinales. La marcada asimetría en la intensidad del pulso pump a lo largo de la muestra es responsable de generar un perfil de deformación que es descrito como una superposición de los distintos modos vibracionales del sistema. De manera análoga, la detección es sensible a la presencia de este pulso acústico solo dentro del volumen dado por la profundidad de penetración óptica del pulso probe [81, 129].

En el panel a) de la figura 3.25 se encuentran las oscilaciones extraídas de las mediciones de la reflectividad transitoria (rojo) y la simulación (negro). Transcurridos los primeros ~ 150 ps, donde la señal tiene un comportamiento irregular, la simulación tiene un acuerdo relativamente bueno con el experimento. La nFT del cálculo y del experimento se presentan en el panel b), donde se observa que el cálculo reproduce notablemente bien las observaciones experimentales. Dos picos dominan el espectro, el más intenso de ~ 38 GHz corresponde al modo B_1 , mientras que el más débil de ~ 76 GHz a su segundo armónico ($j = 2$) que no es Raman activo. Como uno de estos modos posee una frecuencia que es el doble de la del otro, coinciden temporalmente de

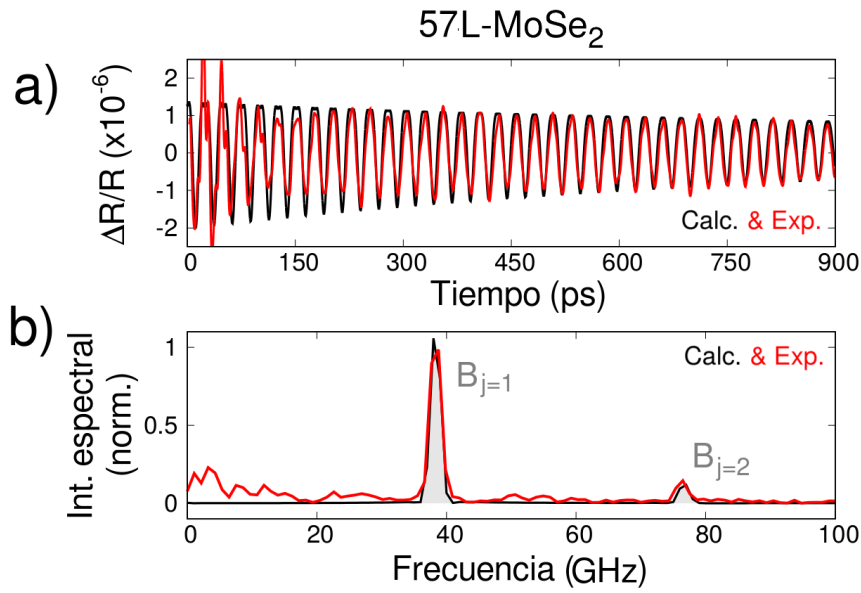


Figura 3.25: a) Señal fonónica (curvas rojas), en el dominio del tiempo, mostrando las oscilaciones extraídas en la medición de pump-probe de una muestra de 57L-MoSe₂. b) nFT de los transitorios que se encuentran en a). Las curvas negras son las simulaciones que se ajustan simultáneamente en ambos dominios.

manera constructiva y destructiva en cada período del modo de menor frecuencia. Como resultado, la señal es asimétrica respecto a $\Delta R/R = 0$, de forma que las oscilaciones observadas son más agudas para $\Delta R/R < 0$ y se ven “truncadas” para $\Delta R/R > 0$. Al aumentar el espesor de las muestras, la asimetría en la intensidad del pump es responsable de generar modos pares e impares. Por esta razón, en el cálculo se observa que pequeñas variaciones en el índice de refracción complejo afectan fuertemente la relación de intensidades entre los modos accesibles.

Los parámetros de ajuste utilizados son la velocidad acústica $v_{ac} = 2820$ m/s y el tiempo de decaimiento de cada uno de los modos, los cuales son $\tau_{j=1} = 1,52$ ps y $\tau_{j=2} = 0,75$ ps para los modos de 38 GHz y 76 GHz, respectivamente. Esta relación sugiere una constante de amortiguamiento γ proporcional a la frecuencia del modo. En el espacio temporal, esta diferencia en el tiempo de relajación es responsable de la asimetría en la intensidad de $\Delta R/R$ para los valores positivos y negativos que se observa por debajo de los primeros 450 ps. Para los tiempos superiores, el decaimiento más rápido del modo con $j = 2$ permite que solo se observe el modo con $j = 1$ y la señal vuelve a poseer intensidades máximas simétricas respecto a $\Delta R/R = 0$.

Muestras en el límite macroscópico

El panel a) de la figura 3.26 presenta la medición de $\Delta R/R$ (rojo) en el dominio temporal para una muestra, en el límite macroscópico, depositada en el sustrato. La señal no se corresponde con un batido, sino con múltiples reflexiones del pulso acústico

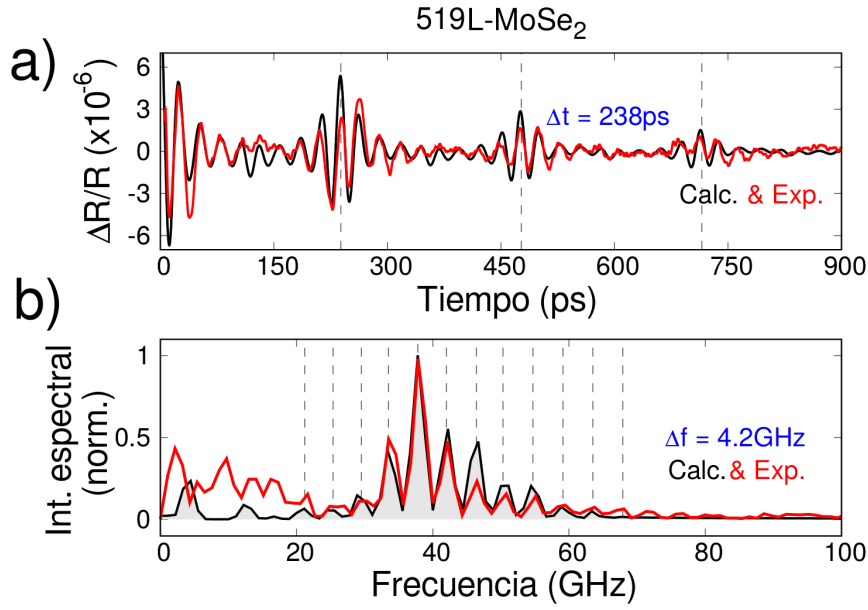


Figura 3.26: a) Señal fonónica (curva rojas) en el dominio del tiempo mostrando las oscilaciones extraídas en la medición de pump-probe de una muestra de 519 capas de MoSe₂. b) nFT de los transitorios correspondientes. Las curvas negras son las simulaciones que mejor se ajustan a los experimentos simultáneamente en ambos dominios.

generado por el pump en ambas superficies de la muestra, es decir, en las interfases MoSe₂-SiO₂ y aire-MoSe₂. El pulso acústico se genera en la superficie de la muestra, y se propaga hacia el interior con una velocidad v_{ac} . A medida que el pulso penetra en la muestra, y debido a que la penetración de la luz disminuye exponencialmente con la profundidad, la detección disminuye ($\Delta R/R$ disminuye). Alrededor de los 119 ps, el pulso se refleja en la parte posterior de la muestra y vuelve a la superficie. Al hacerlo, el pulso acústico vuelve a ingresar a la región donde el pulso probe es sensible a su detección ($\Delta R/R$ aumenta) [81]. A $t \simeq 238$ ps el pulso acústico se refleja en la interfase aire-MoSe₂ y se dirige nuevamente hacia el sustrato, donde el proceso se repite. Dentro de este régimen, los modos vibracionales accesibles a la detección tienen frecuencias descritas por [81]

$$f_b \simeq 2k v_{ac} \sim \frac{4\pi v_{ac} \Re(n)}{\lambda_{op}}, \quad (3.13)$$

donde k es el vector de onda óptico del pulso probe. Este pulso acústico, como se describió anteriormente, es el denominado modo de “Brioullin” y se construye con los distintos modos de frecuencia permitidos en la muestra, aquellos que en este caso se encuentran descritos por la ecuación (3.8).

En el límite $N \gg 2$, los modos acústicos permitidos dentro de la muestra están equiespaciados, y la separación entre estos es el “rango espectral libre” Δf (*free spectral*

range) de la cavidad acústica

$$\Delta f = v_{LA}/(2d) , \quad (3.14)$$

donde Δf coincide con la frecuencia de modo fundamental (B_1). En el panel b) de la figura 3.26 se encuentra el análisis de Fourier de la señal que se muestra en el panel a) de dicha figura. La nFT muestra, básicamente, un conjunto de picos con la frecuencia de los modos existentes en el pulso acústico y separados por $\Delta f = 4,2$ GHz lo cual, según la ecuación (3.14), implica $d \sim 335$ nm $\simeq 519$ capas de MoSe₂.

Por otro lado, considerando el tiempo de vuelo del pulso de $\Delta t \sim 238$ ps dentro de la muestra y utilizando la velocidad del sonido $v_{ac} = 2820$ m/s, se puede estimar el espesor de esta muestra

$$d = \frac{\Delta t}{2} v_{ac} \sim 333$$
 nm $\simeq 516$ capas de MoSe₂ . (3.15)

Los valores estimados en ambos casos son muy similares.

La simulación de $\Delta R/R$ realizada para esta muestra se encuentra también en la figura 3.26, con curvas negras, y presenta un muy buen acuerdo con el experimento. Dado que la muestra se encuentra depositada en el sustrato se debió incluir el efecto de adhesión, como se describe más adelante en la sección §3.3.3. El cálculo logra reproducir correctamente las frecuencias accesibles y las múltiples reflexiones del pulso acústico en ambas superficies de la muestra, tanto en el dominio temporal como en el espectral. El espesor de la muestra es, como se mencionó, un parámetro de ajuste crítico en la simulación y, en este caso, se obtuvo $N = 519 \pm 5$ capas de MoSe₂ en completo acuerdo con las estimaciones previas. Como se sugirió para la muestra de 57L-MoSe₂, la constante de amortiguamiento se consideró proporcional a la frecuencia del modo. Por este motivo, cada uno de los modos observados en la figura 3.26 posee un tiempo de decaimiento distinto.

Como se evidencia en la complejidad de la señal, ésta no puede ser reproducida por una función empírica, $U(t)$, y es esencial la introducción de este modelo para interpretar correctamente los resultados experimentales.

En la sección §3.3.3 se volverá sobre los cálculos relativos a esta muestra para discutir en profundidad el efecto de adhesión al sustrato.

3.3.2. Decaimiento de los modos vibracionales

Una de las cantidades más difíciles de ser estudiadas en el área de la fonónica ha sido la vida media de las vibraciones de la red y es, en general, una de las propiedades menos conocidas de los sistemas de estado sólido. La razón de esto probablemente deba ser atribuida a los desafíos experimentales asociados con la caracterización cuantita-

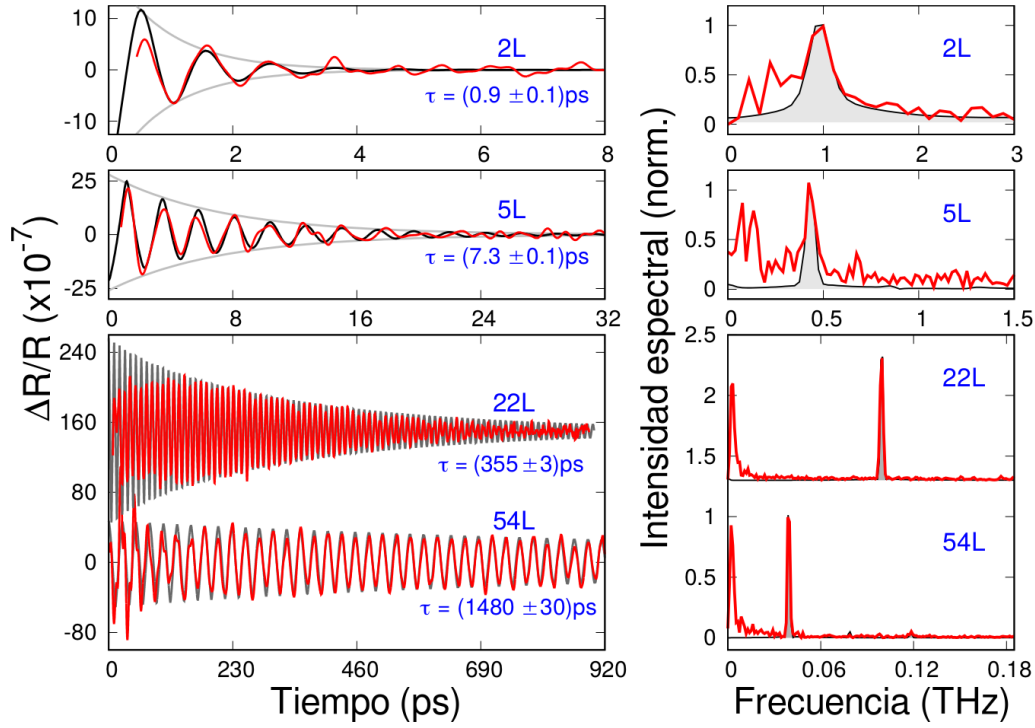


Figura 3.27: dominio temporal y de Fourier de algunos de los transitorios medidos. Izquierda: señales experimentales (curvas rojas) en el dominio del tiempo que muestran las oscilaciones extraídas para muestras con diferentes números de capas. Derecha: nFT de los transitorios presentados. Las curvas negras son las simulaciones que mejor se ajustan a los experimentos en los dominios de tiempo y frecuencia. Los tiempos de decaimiento obtenidos se muestran debajo de cada transitorio y las exponenciales decrecientes en gris corresponden a estos valores.

tiva directa de los procesos que llevan al decaimiento de los fonones y la pérdida de coherencia, así como a la complejidad de modelarlos [83–85, 176, 233].

Los TMDCs exhiben fuertes correlaciones entre los estados electrónicos y las vibraciones de la red [65, 234] que, naturalmente, afectan a una amplia gama de propiedades fundamentales de estos materiales. Es por esta razón que la determinación y caracterización de los modos vibracionales junto con sus tasas de decaimiento, es crucial para entender los posibles canales de decoherencia que existen en estas nanoestructuras y, por lo tanto, son esenciales para el diseño y construcción de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos [58–60, 235]

Dado que el sistema estudiado se encuentra suspendido, no existe decaimiento de la señal debido a que los fonones se “escapan” de la muestra. En este sistema las vibraciones se encuentran confinadas, por lo que el tiempo de vida observado en las vibraciones es a la vez el tiempo de decaimiento de los modos vibracionales excitados. Las mediciones de la reflectividad transitoria presentadas en la sección anterior mostraron ser capaces de acceder al tiempo de decaimiento (τ) del modo vibracional de respiración.

La figura 3.27 muestra, en rojo, las oscilaciones del modo de respiración extraídas para algunas muestras. Los paneles en el lado izquierdo corresponden a las oscilaciones

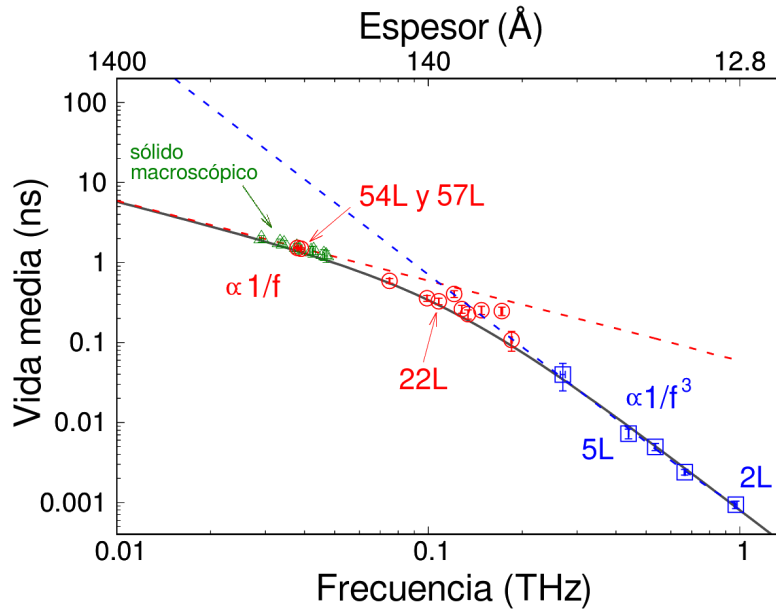


Figura 3.28: vida media τ del modo acústico B_1 como función de su frecuencia. Aquellas muestras en las cuales el número de capas moleculares N se identificó experimentalmente se grafican con cuadrados azules, y aquellos en los que se derivó a partir del modelo de la cadena lineal con círculos rojos. Los triángulos verdes se corresponden con el tiempo de decaimiento de los distintos modos observados para dos muestras macroscópicas (511L y 519L-MoSe₂). En línea punteada azul se presenta una curva proporcional a $1/f^3$ y en rojo una proporcional a $1/f$. La contribución total de estas dos funciones puede estimarse por medio de la regla de Matthiessen [236], trazada en la figura con la línea continua gris.

acústicas longitudinales excitadas coherentemente en el dominio del tiempo, mientras que los paneles en el lado derecho muestran la nFT de dichas las oscilaciones. Para la muestra más delgada posible (2L-MoSe₂), la frecuencia del modo B_1 es de ~ 1 THz, desplazándose hacia menores frecuencias cuando N aumenta. De manera sistemática, el tiempo de decaimiento de las oscilaciones es significativamente más corto para muestras con menos número de capas. Este efecto también se observa en la nFT, donde para las muestras más gruesas (22L y 54L) el ancho espectral de los picos está limitado por Fourier dada la ventana temporal de observación. En la misma figura, en negro, se presentan los cálculos de la señal de pump-probe. El ajuste se realizó de manera simultánea en ambos dominios; modificar alguna de las variables utilizadas [N , $v_s(N)$, n , τ] ligeramente empeora el ajuste rápidamente. El acuerdo es notable para todos los casos en ambos dominios, el temporal y el espectral.

La figura 3.28 presenta el tiempo de decaimiento τ obtenido de la simulación de cada experimento en función de la frecuencia del modo fundamental B_1 , en escala logarítmica. El comportamiento general muestra que τ disminuye al aumentar la frecuencia de los fonones, es decir, cuando el número de capas disminuye. La evolución es bastante lineal para frecuencias bajas y altas (dentro de la escala log-log), pero se observa un cambio significativo en la pendiente por encima de $\sim 0,1$ THz (~ 20 capas) que define dos regiones distintas. Las frecuencias más bajas tienen una dependencia que es

aproximadamente proporcional a $\tau_1 \propto f^{-1}$, mientras que las frecuencias más altas se describen mejor con una curva $\tau_3 \propto f^{-3}$. La vida media de los fonones en todo el rango de frecuencias, considerando ambas contribuciones, puede calcularse utilizando la regla de Matthiesen $\tau^{-1} = \tau_3^{-1} + \tau_1^{-1}$ [236]. El tiempo de vida media resultante se presenta en línea continua gris. Como puede observarse, el cálculo de τ utilizando estas dos funcionalidades describe muy bien la evolución de la vida media de los modos acústicos en todo el rango de frecuencias medido.

A continuación, se desarrollan por separado los posibles mecanismos responsables del decaimiento de los fonones en cada una de las regiones observadas.

Región de frecuencias “más altas”

Como se sugiere en la referencia [53], al reducir la dimensionalidad del sistema, restringiendo la propagación acústica en una de las direcciones, los efectos de la superficie se vuelven más importantes, cambiando así los mecanismos de decaimiento acústico dominantes. Siguiendo esta propuesta, modelamos el decaimiento utilizando un enfoque propuesto por Ziman en la década de los 60 [84, 237, 238]. Denominaremos a este enfoque como “Mecanismo de rugosidad de la interfase para el decaimientos de fonones”.

Si consideramos que el camino libre medio (*mean free path*, MFP) Λ de la onda viajera (fonón) solo es limitado por la dispersión de dicha onda en la interfase, el tiempo de vida media es entonces definido como $\tau_b = \Lambda/v_s$ [84, 237, 238]. Dentro de este enfoque, $\Lambda = \frac{1+p}{1-p} \Lambda_0$, donde p representa la “especularidad” acústica de la superficie y depende de la frecuencia del fonón², y Λ_0 corresponde al MFP de los fonones para superficies perfectamente rugosas (no reflectantes). En nuestro caso, dado que las muestras son delgadas, Λ_0 está determinado por las dimensiones características del sistema, es decir, el espesor nominal de las muestras $\frac{\lambda_{ac}}{2} = N d_0$.

Para estimar la especularidad de la interfase supondremos pequeñas variaciones del espesor de las multicapas que definen una *aspereza* η asociada a la superficie; esta aspereza se encuentra definida como la desviación cuadrática media de estas variaciones. La especularidad dependiente de la frecuencia toma entonces la forma $p(f) = \exp[-16\pi^2\eta^2/\lambda_{ac}^2]$ [84, 237, 238]. En consecuencia, la contribución a la vida media del fonón es [84, 237, 238]

$$\tau_b = \frac{\lambda_{ac}}{2v_s} \coth \left(\frac{8\pi^2\eta^2}{\lambda_{ac}^2} \right). \quad (3.16)$$

En el límite correspondiente a la mecánica del continuo, el pulso acústico sigue una relación de dispersión lineal. Bajo esta aproximación, se cumple $v_s \rightarrow v_{ac}$, y la longitud

²La especularidad se define como la probabilidad de que un fonón sufra una reflexión especular en lugar de ser dispersada difusamente por la superficie.

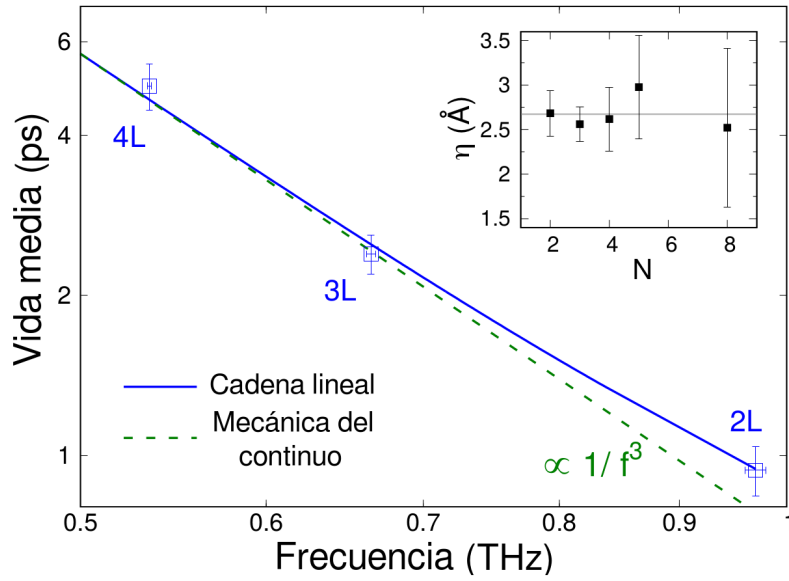


Figura 3.29: cálculo del tiempo de relajación debido a la dispersión en la interfase para el modelo de la cadena lineal (azul) y el modelo de la mecánica del continuo (línea verde punteada). El recuadro muestra los valores de aspereza obtenidos para cada una de las muestras donde este mecanismo es dominante, y su valor medio ponderado se encuentra indicado por la línea gris horizontal.

de onda (λ_{ac}) de los fonones acústicos se relaciona con su frecuencia como $\lambda_{ac} = v_{ac}/f$. Reemplazando esta relación en la ecuación (3.16) y suponiendo que el argumento de la cotangente hiperbólica es lo suficientemente pequeño, la expansión de Taylor de primer orden es

$$\tau_b \simeq \frac{v_{ac}^2}{16\pi^2\eta^2} f^{-3}. \quad (3.17)$$

Nótese que bajo estas circunstancias, la contribución de la interfase τ_b es proporcional a f^{-3} como es utilizada por algunos autores [84]. Sin embargo, no es del todo correcta, ya que el argumento de la cotangente hiperbólica ($8\pi^2\eta^2/\lambda_{ac}^2$) no es lo suficientemente pequeño para la región de frecuencia más altas (muestras más delgadas). En la figura 3.29 se presenta la comparación entre el cálculo de τ_b con las ecuaciones (3.16) y (3.17) en el rango donde la diferencia entre ambas expresiones es más notoria. La línea continua corresponde a la expresión (3.16) y la línea discontinua a la expresión aproximada (3.17). Los puntos cuadrados azules son los datos experimentales para 2L, 3L y 4L-MoSe₂. Como puede observarse, la diferencia es solo apreciable para la muestra de 2L.

Finalmente, el recuadro en la figura 3.29 presenta el valor de la aspereza obtenido para cada una de las muestras donde el mecanismo de dispersión en la interfase es más importante (2L a 8L). El valor medio ponderado de la aspereza $\bar{\eta} \sim 2,6 \text{ Å}$ se indica mediante la línea gris horizontal. Dicho valor representa un $\sim 30 \%$ del espesor de la

monocapa de MoSe₂. Dado que el área determinada por el tamaño de la cintura del láser es pequeña, se espera que el área de muestra implicada en el experimento sea uniforme. Por otra parte, el contraste óptico para N bajo es muy sensible y permite distinguir claramente diferencias de una *única* capa molecular. El valor de $\bar{\eta}$ es razonable, ya que se ha observado una fenomenología similar en otros sistemas de pocas capas como el grafeno [53], y puede atribuirse bien a ligeros cambios en el enlace interatómico de los átomos de la superficie, dislocaciones, arrugas de la superficie y tensión [239]. Particularmente, se supone que el proceso de exfoliación implica la generación de vacancias de Se, las cuales se incrementan en el caso de muestras expuestas al aire, como es el caso [117]. De comprobarse esta hipótesis, la técnica de pump-probe se mostraría capaz de determinar con mucha precisión la rugosidad media de las interfases en el caso de las muestras más delgadas. Mediciones de AFM realizadas en el Grupo de Superficies, del Centro Atómico Bariloche, revelaron una rugosidad del sustrato y de las muestras depositadas del orden de los 5 Å, pudiendo este valor deberse a que la muestra de pocas capas moleculares “copia” a la superficie del sustrato. No se lograron realizar mediciones en las muestras suspendidas, ya que la fuerza de la punta del AFM deformaba las muestras hasta que éstas tocaban “el fondo del agujero” donde se encuentran depositadas. La rugosidad obtenida en estos casos fue también de 5 Å.

Región de frecuencias “más bajas”

Al aumentar el volumen del sistema, la vida media intrínseca de los fonones acústicos en un sólido ultrapuro está determinada principalmente por la interacción entre fonones [85]. Sin embargo, la descripción de un cristal tomando en cuenta solo potenciales armónicos no es capaz de reproducir la interacción fonón-fonón, por lo que es necesario incluir términos de orden superior en la descripción de la red. Dicha anarmonicidad implica la interacción de los modos acústicos generados con el baño térmico de fonones existente en el medio [85]. Si bien se han propuesto varios métodos para calcular la vida media de los fonones, debido a la naturaleza compleja de las diferentes interacciones fonón-fonón que contribuyen a los canales de decaimiento y, a pesar de la importancia y el interés tecnológico, no se ha alcanzado un modelo general, completo y riguroso. Por esta razón, se trató el problema en varios límites, según los diferentes regímenes de temperatura relativa y frecuencias acústicas [85, 236]. A una temperatura dada, τ^{-1} muestra generalmente una dependencia de tipo polinomial con la frecuencia ($\tau^{-1} \propto f^m$) [236, 240]

En nuestro caso, se evaluaron dos enfoques distintos que se desarrollan a continuación. Si bien ambos enfoques se basan en la misma interacción básica, es decir, en la dispersión con otros fonones térmicos, el rango de validez de sus desarrollos es distinto. Por un lado, el “modelo de Akhiezer” [85, 236], en el cual los modos generados de mane-

ra coherente perturban la distribución térmica de fonones en el material. La presencia de esta población de fonones térmicos induce una viscosidad en el modo introducido que provoca la vuelta al equilibrio del sistema. Por otro lado, se evaluó un modelo cuántico, el proceso de dispersión de “tres fonones” ($3ph$), que describe dos procesos posibles: la combinación de dos modos iniciales, uno de ellos el modo de interés, que dan como resultado un tercero o la aniquilación del modo de interés, que da como resultado dos fonones [236].

La validez de estos dos mecanismos descritos (Akhiezer y tres fonones) se basa fuertemente en la frecuencia del modo de interés a la temperatura analizada (T) y el tiempo medio de colisión entre fonones térmicos, o la vida media del fonón térmico (τ_{th}).

En general, se acepta que el tipo de atenuación ultra/hipersónica de Akhiezer es válido en el límite en que $\omega\tau_{th} \ll 1$ [85]. Por otro lado, el enfoque correspondiente al mecanismo de tres fonones se considera válido cuando el camino libre medio de los modos térmicos (Λ_{th}) es mayor que la longitud de onda acústica de los modos generados [85, 236], es decir,

$$\Lambda_{th} > \lambda_{ac} . \quad (3.18)$$

Debido a que $\Lambda_{th} = \bar{v}\tau_{th}$, donde \bar{v} es la velocidad media acústica y $\lambda_{ac} = \frac{2\pi}{\omega}v_{ac}$, la expresión (3.18) es equivalente a

$$\omega\tau_{th} > 1 . \quad (3.19)$$

La estimación de la vida media de los modos térmicos se realiza por medio de la “expresión cinética del transporte térmico” para la conductividad térmica (κ), de la cual se deduce [85, 177]

$$\tau_{th} = \frac{3\kappa}{C_v \bar{v}^2} , \quad (3.20)$$

donde C_v es la capacidad calorífica por unidad de volumen obtenida de la referencia [15] (al igual que κ) y \bar{v} es la velocidad media de los modos térmicos. En sólidos formados por capas moleculares unidas por medio de fuerzas de van der Waals, como el MoSe₂ o el grafito, la velocidad del sonido es muy diferente en el plano y fuera del plano, es decir, son anisotrópicos. Por este motivo, las velocidades acústicas en el plano y fuera del plano de la muestra son muy distintas, debiéndose calcular este promedio incluyendo las diferencias de los modos transversales y longitudinales dentro y fuera del plano. Las velocidades del sonido en el plano para el MoSe₂ se estimaron a partir de la relación de dispersión de fonones simulada de la referencia [188], donde se derivó $v_{\parallel L} \simeq 5800$ m/s y $v_{\parallel T} \simeq 2900$ m/s para las velocidades longitudinal y transversal, respectivamente. Para las componentes fuera del plano se utilizaron las velocidades estimadas por medio del modelo de la cadena lineal [expresión (3.10)]. El promedio de

las velocidades transversales (T) y longitudinales (L) es, entonces,

$$\bar{v}_{T(L)} = \frac{2}{3}v_{\parallel T(L)} + \frac{1}{3}v_{\perp T(L)} , \quad (3.21)$$

donde el subíndice \parallel o \perp significan en el plano o fuera del plano, respectivamente, y los prefactores $2/3$ y $1/3$ indican que en el plano existen dos direcciones y, fuera de este, solo una. Los valores medios obtenidos son $\bar{v}_T \simeq 2450$ m/s y $\bar{v}_L \simeq 4800$ m/s. Considerando que existen dos ramas acústicas transversales y solo una longitudinal, el valor medio de la velocidad de una modo térmico es

$$\bar{v} = \frac{2}{3}\bar{v}_T + \frac{1}{3}\bar{v}_L \simeq 3200 \text{ m/s} . \quad (3.22)$$

De la expresión (3.20) se obtiene $\tau_{th} \sim 3,5$ ps por lo que, considerando que las frecuencias acústicas del modo B_1 varían entre ~ 10 GHz y ~ 1 THz, se obtiene

$$\omega\tau_{th} = 2\pi f\tau_{th} \sim 0,2 \text{ a } 20 . \quad (3.23)$$

Por este motivo, no es posible establecer con rigor el límite $\omega\tau_{th} \ll 1$ (validez del modelo de Akhiezer) y tampoco es completamente correcto considerar el caso recíproco ($\omega\tau_{th} > 1$) para el mecanismo de tres fonones. Como consecuencia, nuestro sistema se encuentra en una región de transición, donde $\omega\tau_{th} \simeq 1$. Si bien en la literatura se ha intentado extender la validez de estos mecanismos, ninguna de las dos descripciones extendidas ha sido cuantitativamente exitosa al considerar el rango de frecuencias total [85].

A continuación se desarrollan ambos mecanismos, ajustando sus dependencias funcionales a los resultados experimentales presentes en la figura 3.28.

Mecanismo de decaimiento tipo Akhiezer

La expresión para la tasa de amortiguamiento del modo acústico se describe en general en términos de su atenuación, α_{ac} , como [85, 176]

$$\alpha_{ac} = \frac{C_v T}{2\rho v_{ac}^3} \frac{\omega^2 \tau_{th}}{1 + \omega^2 \tau_{th}^2} \Gamma_{av}^2 . \quad (3.24)$$

Γ_{av} el parámetro efectivo medio de Grüneisen, definido como $\Gamma_{av}^2 = \langle \gamma^2 \rangle - \langle \gamma \rangle^2$, donde γ es el parámetro de Grüneisen y $\langle \dots \rangle$ representa un promedio termodinámico [85, 177].

Finalmente, el tiempo de vida media de los modos acústicos coherentes por medio de este modelo, τ_{Ak} , se obtiene introduciendo la relación $\tau_{Ak} = (2\alpha_{ac}v_{ac})^{-1}$ [85, 177] en la expresión (3.24), obteniéndose

$$\tau_{Ak}^{-1} = \frac{C_v T}{\rho v_{ac}^2} \frac{\omega^2 \tau_{th}}{1 + \omega^2 \tau_{th}^2} \Gamma_{av}^2 . \quad (3.25)$$

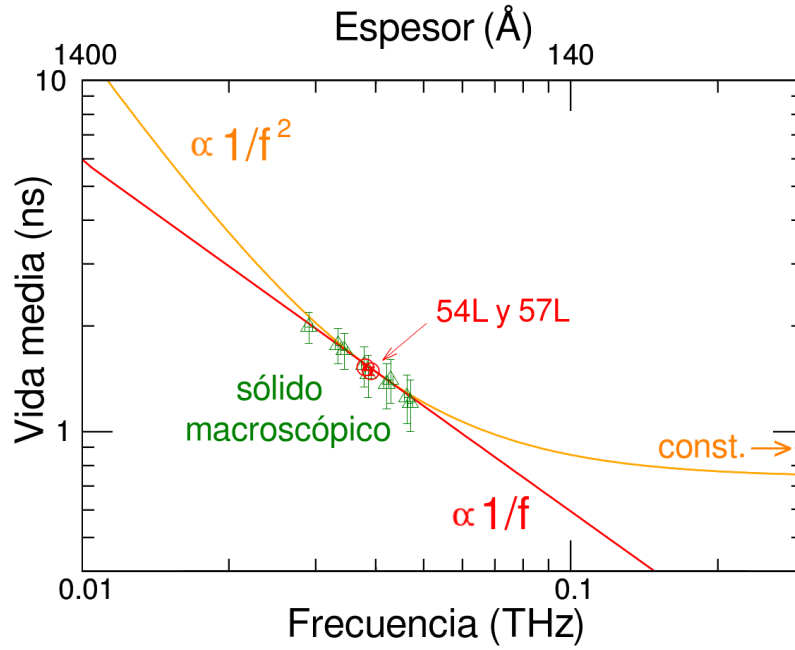


Figura 3.30: cálculo del tiempo de relajación según el mecanismo de Akhiezer (naranja) y de tres fonones (rojo). Ambas curvas se ajustaron a los valores experimentales del tiempo de vida media de los modos acústicos generados. El modelo de tres fonones da una dependencia aproximadamente proporcional a $1/f$ para todo el rango calculado, mientras que el modelo de Akhiezer predice una dependencia como $1/f^2$ para las frecuencias más bajas y constante para las más altas.

La figura 3.30 presenta el ajuste de la expresión (3.25) (curva naranja) a los valores experimentales en los cuales este mecanismo debería ser válido. La única variable de ajuste utilizada es $\Gamma_{av} \simeq 0,71$. Esta constante es relativamente desconocida y su valor es del orden de lo informado en la literatura [177]. Como puede observarse en la figura 3.30, la expresión de Akhiezer para las frecuencias por debajo de los 40 GHz es $\tau_{Ak} \propto f^{-2}$ y para las frecuencias mayores se transforma en constante. Sin embargo, en el rango de interés, donde la vida media del modo de respiración se encuentra determinada experimentalmente, τ_{Ak} es tangente a la función f^{-1} , por lo que no es posible descartar este mecanismo como responsable de la funcionalidad observada.

Mecanismo de dispersión de tres fonones para materiales anisotrópicos

Un modelo capaz de capturar la esencia del proceso de tres fonones para el cálculo del tiempo de decaimiento acústico es la “aproximación de tiempo de relajación de modo único” (*single-mode relaxation time*, SMRT) [84, 236, 241], basado en un enfoque del tipo Landau-Rumer [85]. En particular, el abordaje de este problema por medio de aproximaciones del tipo de Debye ha mostrado resultados razonables en sistemas similares a los estudiados en este trabajo para fonones acústicos de baja frecuencia [84, 236]. El modelo convencional de Debye funciona correctamente para sistemas isotrópicos, donde la velocidad del sonido es la misma en todas las direcciones. Para el caso de materiales fuertemente anisotrópicos, como el MoSe₂, decidimos adaptar la

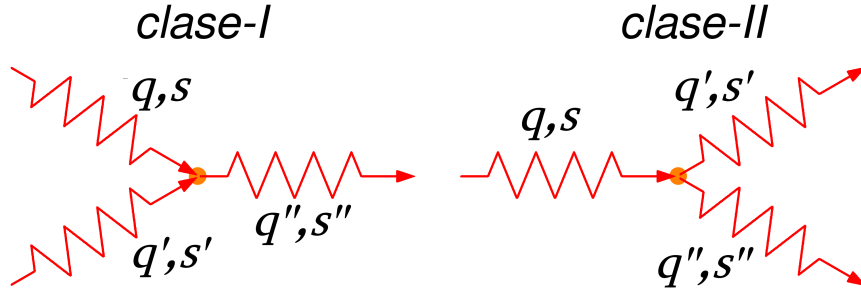


Figura 3.31: diagramas de Feynman de los procesos de clase-I y clase-II. El círculo de cada diagrama representa la perturbación anarmónica H_{anh} .

aproximación SMRT utilizando un modelo de “Debye anisotrópico” propuesto por Z. Chen, *et al.* en la referencia [242]. Esta aproximación, en combinación con perturbaciones dependientes del tiempo a primer orden para el potencial anarmónico, permite calcular el tiempo de decaimiento del fonón en función de la frecuencia.

El estado inicial del sistema fonónico es descrito por $|i\rangle = |n_{qs}, n_{q's'}, n_{q''s''}\rangle$, donde q y s identifican el vector de onda y la polarización de cada modo respectivamente y n_{qs} indica el número de fonones en el estado q,s . La perturbación anarmónica H_{anh} provoca la transición al estado final. En un modelo de tres fonones, dos posibilidades deben ser tenidas en cuenta [85, 236]:

1. La combinación de dos fonones iniciales que da como resultado un tercero (proceso de “clase-I”), es decir, $\omega_{q,s} + \omega_{q',s'} \rightarrow \omega_{q'',s''}$, de modo que el estado final es $|f\rangle = |n_{qs} - 1, n_{q's'} - 1, n_{q''s''} + 1\rangle$.
2. La aniquilación de un fonón que da como resultado dos fonones (proceso de “clase-II”), es decir, $\omega_{q,s} \rightarrow \omega_{q',s'} + \omega_{q'',s''}$, donde el estado final es de la forma $|f\rangle = |n_{qs} - 1, n_{q's'} + 1, n_{q''s''} + 1\rangle$.

La figura 3.31 muestra los diagramas de Feynman de ambos casos. La tasa de ocurrencia de ellos, P_{3ph} , es obtenida por medio de la regla de oro de Fermi [236]

$$P_{3ph} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H_{anh} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i), \quad (3.26)$$

donde la delta asegura la conservación de la energía entre los estados inicial y final.

Dado que nuestro interés se encuentra centrado en el decaimiento del fonón inicial B_1 , su tasa de relajación total es proporcional a P_{3ph} y está dada por [236]

$$\tau_{qs}^{-1} = \frac{\pi\hbar}{4\rho^3 N_0 \Omega} \sum_{q's'q''s''} |A_{qq'q''}^{ss's''}|^2 \frac{qq'q''}{v_s v_{s'} v_{s''}} \delta_{q+q'+q'', G} \left[\frac{\bar{n}_{q's'}(\bar{n}_{q''s''} + 1)}{\bar{n}_{qs} + 1} \delta(\omega_{qs} + \omega_{q's'} - \omega_{q''s''}) + \frac{1}{2} \frac{\bar{n}_{q's'} \bar{n}_{q''s''}}{\bar{n}_{qs}} \delta(\omega_{qs} - \omega_{q's'} - \omega_{q''s''}) \right], \quad (3.27)$$

donde el primer término entre corchetes se corresponde con transiciones de clase-I, y el segundo con transiciones de clase-II. $\bar{n}_{qs} = [\exp(\hbar\omega_{qs}/k_B T) - 1]^{-1}$ es la distribución de Bose-Einstein para fonones en el estado q,s , T la temperatura, G un vector de la red recíproca, N_0 el número de celdas unidad de volumen Ω y densidad ρ , y el factor $|A_{qq's''}^{ss's''}|^2$ es la “fuerza” de dispersión de tres fonones de la perturbación anarmónica H_{anh} para el proceso de tres fonones. Esta fuerza de dispersión puede considerarse como aproximadamente independiente de q [236] y toma la forma

$$|A_{qq's''}^{ss's''}|^2 = \frac{4\rho^2}{\bar{v}^2} \gamma_G^2 v_s^2 v_{s'}^2 v_{s''}^2, \quad (3.28)$$

donde γ_G es la constante efectiva de Grüneisen media independiente del modo, \bar{v}^2 la velocidad de grupo promedio y v_s , $v_{s'}$ y $v_{s''}$ la velocidad de grupo de cada modo acústico interviniente. Si bien no es cierto que el parámetro γ_G sea independiente del modo en materiales anisotrópicos [15, 243], las diferencias en γ_G en el plano y fuera del plano suelen ser de factores del orden de la unidad y, como se verá más adelante, no influyen en los resultados obtenidos. Por otro lado, utilizamos esta constante como parámetro de ajuste.

Para evaluar la ecuación (3.27) se debe sumar sobre todos los posibles estados fonónicos q',s' y q'',s'' dentro de la zona de Brillouin, para lo cual es necesario un conocimiento completo de la relación de dispersión. Con el objetivo de lograr un entendimiento fenomenológico del proceso involucrado, en este trabajo se introdujo la aproximación de Debye que implica suponer lineales las dispersiones de los modos longitudinales y transversales [84, 236]. Es importante mencionar que la aproximación de Debye es un enfoque que supone una zona de Brillouin estrictamente continua y los modos en la dirección fuera del plano de las muestras son de hecho discretos. En consecuencia, se espera que haya un mejor acuerdo con este modelo para las muestras más gruesas, es decir, donde la separación en energía entre los distintos modos acústicos es menor. Claramente, este tipo de modelo excluye los modos de cizalla, como los que se presentan en materiales de capas atómicamente delgadas (por ejemplo, los modos ZA con relación de dispersión parabólica). Dadas estas limitaciones, se pretende obtener una descripción cualitativa que permita comprender mejor los procesos involucrados en la descomposición de los modos acústicos generados de manera coherente.

Un sistema en capas como el que analizamos en este trabajo tiene una anisotropía importante, que se evidencia por la diferente velocidad del sonido en la dirección en el plano (v_{\parallel}) y en la dirección de apilamiento (fuera de plano) (v_{\perp}). Dejando de lado las diferencias en el plano, se propone una iso-energía elipsoidal como función del vector de onda q de la forma [242]

$$\omega_{q,s}^2 = v_{\parallel,s}^2 q_{\parallel,s}^2 + v_{\perp,s}^2 q_{\perp,s}^2, \quad (3.29)$$

donde $\omega_{q,s}$ es la frecuencia angular del fonón acústico, $q_{\parallel}(q_{\perp})$ el vector de onda en la dirección en el plano (fuera del plano) y $v_{\parallel,s}$ debe tomarse como un promedio de las velocidades del sonido en el plano para la polarización s .

Teniendo en cuenta la relación dada por la ecuación (3.28), reemplazando la suma sobre q'' al evaluar la función delta de de Kröneckner, cambiando la suma de q' en la ecuación (3.27) a $\sum_{q'} \rightarrow \frac{N_o\Omega}{8\pi^3} \int d^3q'$, expresando la integral en coordenadas cilíndricas $d^3q' \rightarrow q'_{\parallel} dq'_{\parallel} d\varphi_{q'} dq'_{\perp}$, y la relación de dispersión anisotrópica dada por la ecuación (3.29), se obtiene

$$\tau_{qs}^{-1} = \frac{\hbar\gamma_G^2}{4\pi\rho\bar{v}^2} \sum_{s's''G} \int v_s v_{s'} v_{s''} q_{B_1} q' q'' \left[\frac{n_{q's'}(n_{q''s''} + 1)}{n_{q_{B_1}s} + 1} \delta(\omega_{q_{B_1}s} + \omega_{q's'} - \omega_{q''s''}) + \right. \\ \left. \frac{1}{2} \frac{n_{q's'} n_{q''s''}}{n_{q_{B_1}s}} \delta(\omega_{q_{B_1}s} - \omega_{q's'} - \omega_{q''s''}) \right] q'_{\parallel} dq'_{\parallel} dq'_{\perp} , \quad (3.30)$$

donde q en la ecuación (3.27) se reemplazó por q_{B_1} , ya que corresponde al modo B_1 acústico y longitudinal (L_{B_1}) a lo largo de la dirección z .

La conservación del momento implica entonces

$$q'' = \sqrt{q'_{\parallel}^2 + (q_{B_1} \pm q'_{\perp})^2} , \quad (3.31)$$

para los procesos normales ($G = 0$) de clase-I (+) y clase-II (-). Los procesos Umklapp ($G \neq 0$) podrían tenerse en cuenta, sin embargo, se descartan por razones que se explicarán más adelante.

La integral sobre q'_{\parallel} en la ecuación (3.30) puede evaluarse mediante el uso de la función delta de Dirac a través de la sustitución

$$\Delta = \omega_{q_{B_1}s} \pm \omega_{q's'} - \omega_{q''s''} , \quad (3.32)$$

obteniéndose

$$d\Delta = \left(\pm \frac{d\omega_{q's'}}{dq'_{\parallel}} - \frac{d\omega_{q''s''}}{dq'_{\parallel}} \right) dq'_{\parallel} . \quad (3.33)$$

$\omega_{q''s''}$ depende de q'_{\parallel} a través de la relación dada por la ecuación (3.31). La expresión

(3.30) es entonces

$$\tau_{qs}^{-1} = \frac{\hbar \gamma_G^2}{4\pi \rho \bar{v}^2} \sum_{s's''} \int v_s v_{s'} v_{s''} q_{B1} q' q'' \left[\frac{n_{q's'}(n_{q''s''} + 1)}{n_{q_{B1}s} + 1} \frac{\omega_{q's'} \omega_{q''s''}}{v_{\parallel}'^2 \omega_{q''s''} - v_{\parallel}''^2 \omega_{q's'}} \right]_{q'_{\parallel 0}} - \frac{1}{2} \frac{n_{q's'} n_{q''s''}}{n_{q_{B1}s}} \frac{\omega_{q's'} \omega_{q''s''}}{v_{\parallel}'^2 \omega_{q''s''} + v_{\parallel}''^2 \omega_{q's'}} \Big|_{q'_{\parallel 0}} \Big] dq'_{\perp} , \quad (3.34)$$

donde $q'_{\parallel 0}$ es el valor de q'_{\parallel} que hace cero el argumento de las funciones delta de Dirac en la ecuación (3.30), es decir, $\Delta = 0$. La expresión explícita para $q'_{\parallel 0}$ depende de la clase de proceso y las polarizaciones de los modos fonónicos involucrados.

Para calcular el tiempo de decaimiento es necesario evaluar los límites de la integral (3.34) en q'_{\perp} . Como la aproximación de Debye implica una frecuencia de corte ω_D para las ondas acústicas en un cristal, en un material anisotrópico es posible definir las frecuencias características de Debye del plano ($\omega_{D\parallel}$) y perpendicular al plano ($\omega_{D\perp}$) como [242],

$$\omega_{D\parallel} = v_{\parallel} q_{D\parallel}, \quad \omega_{D\perp} = v_{\perp} q_{D\perp} , \quad (3.35)$$

donde $q_{D\parallel}$ ($q_{D\perp}$) es el vector de onda de corte en el plano (perpendicular al plano). El elipsoide

$$\frac{q_{\parallel}^2}{q_{D\parallel}^2} + \frac{q_{\perp}^2}{q_{D\perp}^2} = 1 \quad (3.36)$$

define el vector de onda de corte para las direcciones arbitrarias que no son ni paralelas ni perpendiculares al plano. La densidad numérica de la celda primitiva (η) relaciona el número total de modos acústicos con los vectores de onda de corte como [242]

$$\eta = 3n_0/\Omega = \frac{1}{6\pi^2} q_{D\parallel}^2 q_{D\perp} , \quad (3.37)$$

donde n_0 es el número de masas efectivas en la celda unitaria y Ω su volumen. Como se explicó anteriormente, bajo la aproximación de la cadena lineal, $n_0 = 2$. El vector de onda de corte [ecuación (3.36)] se define completamente a través de la ecuación (3.37) y la relación de anisotropía $q_{D\parallel}/q_{D\perp}$ puede ser aproximada por la extensión de la primera zona de Brillouin en las direcciones correspondientes [242]. Es decir

$$\frac{q_{D\parallel}}{q_{D\perp}} = \frac{c}{a} , \quad (3.38)$$

donde c (a) es el parámetro de red en la dirección perpendicular (paralela) a las capas del material.

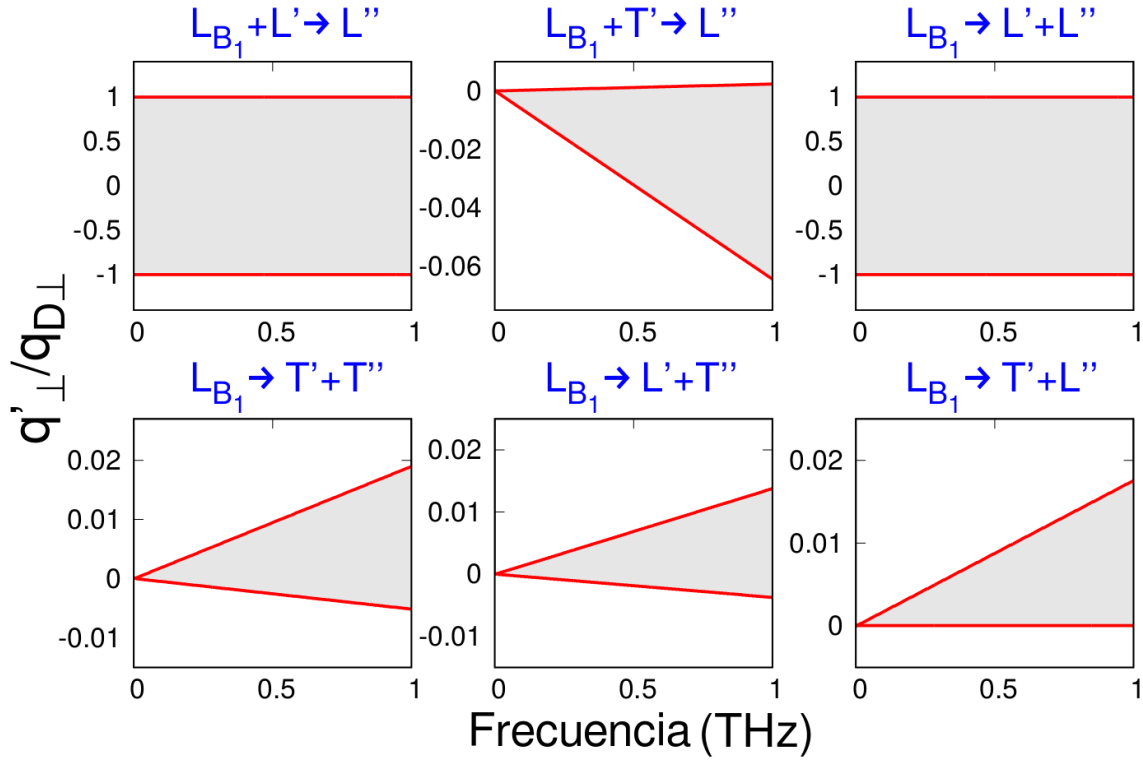


Figura 3.32: áreas que definen los límites de la integral en la ecuación (3.34), para la variable $q'_\perp/q_{D\perp}$ como función de la frecuencia del fonón L_{B_1} , para los diferentes procesos de tres fonones posibles.

Los límites en la integral (3.34) están determinados por los posibles valores reales de q'_\parallel y q'_\perp definidos por la función delta de Dirac ($\Delta = 0$) y al imponer que q' pertenezca al elipsoide de vector de onda de corte.

De las diferentes interacciones posibles que dan lugar al decaimiento del modo B_1 , solo algunas de ellas deben ser consideradas, a saber: $L_{B_1} + L' \rightarrow L''$, $L_{B_1} + T' \rightarrow L''$ para los procesos de clase I, y $L_{B_1} \rightarrow L' + L''$, $L_{B_1} \rightarrow T' + T''$, $L_{B_1} \rightarrow L' + T''$ y $L_{B_1} \rightarrow T' + L''$ para los procesos de clase II. L' , L'' (T' , T'') son los fonones térmicos acústicos longitudinales (transversales) correspondientes involucrados en los procesos de dispersión de tres fonones.

La figura 3.32 muestra las áreas que definen los límites de integración para la variable q'_\perp en la ecuación (3.34) normalizado a $q_{D\perp}$. Para una frecuencia dada del modo B_1 , la integración en q'_\perp se restringe según las diferentes interacciones posibles. Solo los procesos $L_{B_1} + L' \rightarrow L''$ y $L_{B_1} \rightarrow L' + L''$ están limitados por el elipsoide de vector de onda de corte y, como son colineales ($q'_\parallel = 0$), la integración en q'_\perp va de -1 a 1.

La contribución de los procesos colineales resulta ser lineal con la frecuencia en este rango y más de diez órdenes de magnitud mayor que las contribuciones restantes. Es por esta razón que si bien los parámetros de Grüneisen son diferentes en el plano, no logran salvar esta diferencia.

Los diferentes procesos Umklapp posibles que podrían tenerse en cuenta son: $L_{B_1} +$

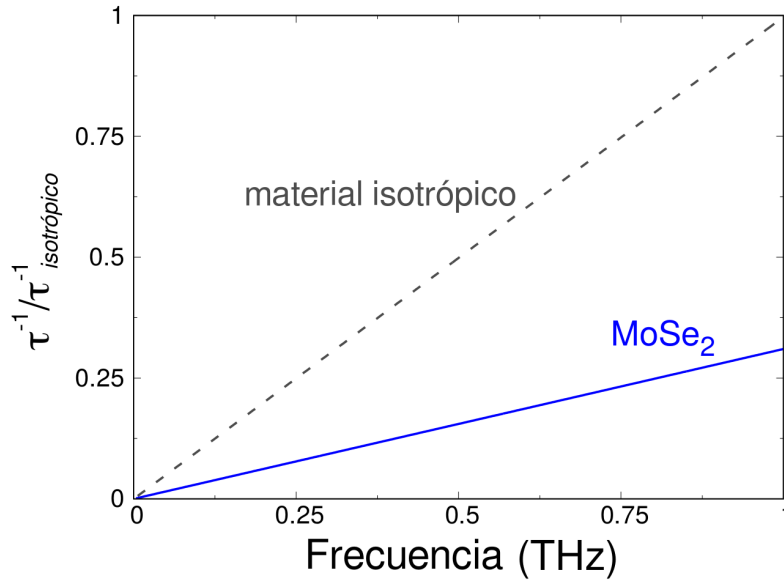


Figura 3.33: tiempo de vida del fonón calculado como función de la frecuencia para el MoSe₂, y para un material isotrópico equivalente.

$T' \rightarrow L''$ para los procesos de clase I, y $L_{B_1} \rightarrow T' + T''$, $L_{B_1} \rightarrow L' + T''$ y $L_{B_1} \rightarrow T' + L''$ para los procesos de clase II [236]. Sin embargo, el cálculo muestra que no se puede acceder a los procesos Umklapp ya que no hay q' que cumpla con la conservación de energía y momento para las frecuencias del modo B_1 involucrado, como se observó también en [84] para un material isotrópico.

Las velocidades utilizadas para los modos acústicos transversales y longitudinales en el plano y fuera del plano son las mismas que se utilizaron para los cálculos relativos al modelo de Akihezer. La evaluación explícita de la ecuación (3.34) se realizó incluyendo los procesos mencionados en la figura 3.32. El resultado para la inversa del tiempo de vida (τ_{3ph}^{-1}) de los modos B_1 se muestran en la figura 3.33 (línea azul) en relación al valor obtenido para un material isótropo equivalente, donde las velocidades medias del sonido isotrópicas L y T se calculan de la misma manera que en el caso correspondiente al modelo de Akhiezer [expresión (3.21)]. Un punto importante que se debe mencionar es que ambas curvas calculadas (anisotrópica e isotrópica) resultan *lineales* con la frecuencia ($\tau^{-1} \propto f$). La figura 3.33 muestra que la simulación anisotrópica da tasas de dispersión que son significativamente más bajas que el equivalente isotrópico, es decir, el tiempo de vida del modo acústico se incrementa respecto al sistema isotrópico equivalente. La razón de esto es que, como se explicó anteriormente, las mayores contribuciones a la vida media provienen de los procesos colineales ($q'_{\parallel} = 0$) de modo que su magnitud depende del vector de onda de corte en esta dirección, $q_{D\parallel}$ para el caso anisotrópico y q_D para el caso isotrópico. Como en este ejemplo $q_D < q_{D\parallel}$, la vida media se ve incrementada.

La figura 3.30 presenta el ajuste de la expresión (3.34) (curva roja) a los valores

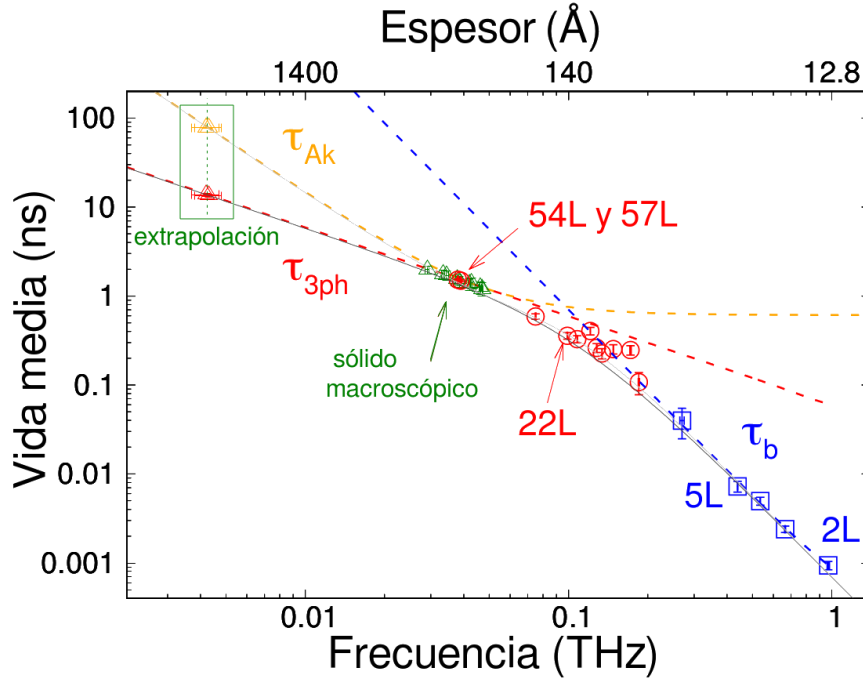


Figura 3.34: vida media τ del modo acústico B_1 como función de su frecuencia. Los valores experimentales son los mismos presentados en la figura 3.28 y se encuentran identificados con el mismo código de colores. La línea punteada azul presenta el tiempo de decaimiento calculado por medio del modelo de interfase, la línea roja punteada por medio del mecanismo de tres fonones y la naranja por medio del modelo de Akihezer. Estos dos últimos modelos resultan en una dependencia similar en la región de interés, pudiendo apreciarse sus diferencias solo en la extrapolación del modo fundamental de las muestras macroscópicas (triángulos naranjas y rojos en el recuadro verde). Las líneas grises representan la contribución total por medio de la regla de Matthiessen [236] en ambos casos (Akhiezer y tres fonones).

experimentales en los cuales este mecanismo debería ser válido (muestras en el límite macroscópico y muestras de 54 y 57L-MoSe₂). La variable de ajuste en este caso es el parámetro de Grüneisen independiente del modo, obteniéndose $\gamma_G \simeq 1,8$, en muy buen acuerdo con valores presentes en la literatura [15].

En conclusión, la figura 3.34 presenta los resultados experimentales presentes en la figura 3.28 ajustados con los distintos modelos analizados. Para las frecuencias mayores, el claro comportamiento del tiempo de vida media como $\tau \propto f^{-3}$ se encuentra de acuerdo con el modelo de interfase. Para las frecuencias menores, en cambio, ambos modelos analizados logran describir el comportamiento como $\tau \propto f^{-1}$. Las líneas grises muestran el cálculo de la contribución total al tiempo de vida media utilizando la regla de Matthiessen [236], esto es, $\tau^{-1} = \tau_{Ak}^{-1} + \tau_b^{-1}$ o $\tau_{3ph}^{-1} = \tau_{3ph}^{-1} + \tau_b^{-1}$ si se considera el modelo de Akhiezer o de tres fonones, respectivamente. Como puede observarse, en todo el rango en el que se midió el tiempo de vida media del modo de respiración, no es posible determinar si la dependencia para las frecuencias más bajas se corresponde con la descrita por el modelo de Akhiezer o el de tres fonones. El recuadro verde, en torno a los ~ 4 GHz, muestra la frecuencia del modo de respiración fundamental de las mues-

tras macroscópicas (511L y 519L-MoSe₂), con los tiempos de vida media extrapolados para el modelo de Akhiezer (triángulos naranjas) o de tres fonones (triángulos rojos). Esta extrapolación sugiere que la diferencia en el tiempo de vida media del modo fundamental es de un orden de magnitud dependiendo del mecanismo en cuestión. Para determinar, por medio de esta clase de experimentos, cuál de estos mecanismos es el dominante es necesario realizar experimentos con muestras cuyos modos fundamentales posean menor frecuencia (~ 20 GHz).

Dada la relación de la conductividad térmica con los tiempos de relajación del fonón, [85, 237] estos resultados son importantes para comprender propiedades como la conductividad térmica en la dirección de apilamiento en TMDCs necesaria en las posibles aplicaciones de esta clase de sistemas.

3.3.3. Efectos del substrato y adhesión de las muestras

La imposibilidad mecánica de mantener una estructura de pocas capas moleculares suspendida por si misma implica la deposición de estos sistemas en substratos que pueden cambiar sus propiedades electrónicas, ópticas y vibracionales [198]. El transporte de fonones a través de la interfase sistema 2D-substrato determina propiedades como la tasa de transferencia de calor y el consiguiente enfriamiento de estos sistemas, determinando, de este modo, la eficiencia de los posibles dispositivos y heteroestructuras [244].

En términos del estudio de la interfase sistema 2D-substrato, la espectroscopia de fotoluminiscencia ha tenido éxito para determinar los cambios inducidos por el substrato en el nivel de dopaje y la tasa de decaimiento de las transiciones excitónicas en las muestras [198]. Por otra parte, la espectroscopia ultrarrápida permitió caracterizar la dinámica de los fonones en este tipo de materiales multicapa, resonadores nanomecánicos y en membranas [87, 88, 244–248].

A fin de interpretar los experimentos realizados sobre muestras depositadas, a continuación se desarrollan dos modelos que intentan captar el efecto de la adhesión. En un primer paso se simula el experimento considerando una “adherencia perfecta” al substrato. El panel a) de la figura 3.35 esquematiza esta restricción, la cual implica la continuidad del desplazamiento acústico y la tensión en la interfase entre el MoSe₂ y del SiO₂. Como se verá, un segundo enfoque es necesario para mejorar la descripción del sistema. Este segundo paso considera una interacción armónica entre la muestra y la superficie del SiO₂ para modelar el contacto “no perfecto” del sistema y el substrato. Dicho acoplamiento consiste en interpretar la interfase entre el MoSe₂ y el SiO₂ como un “resorte elástico” de constante K_s , con una viscosidad η_s y una longitud $\varepsilon \rightarrow 0$, es decir, como una fuerza elástica en conjunto con un termino disipativo, como se esquematiza en el panel a) de la figura 3.36 [245–248].

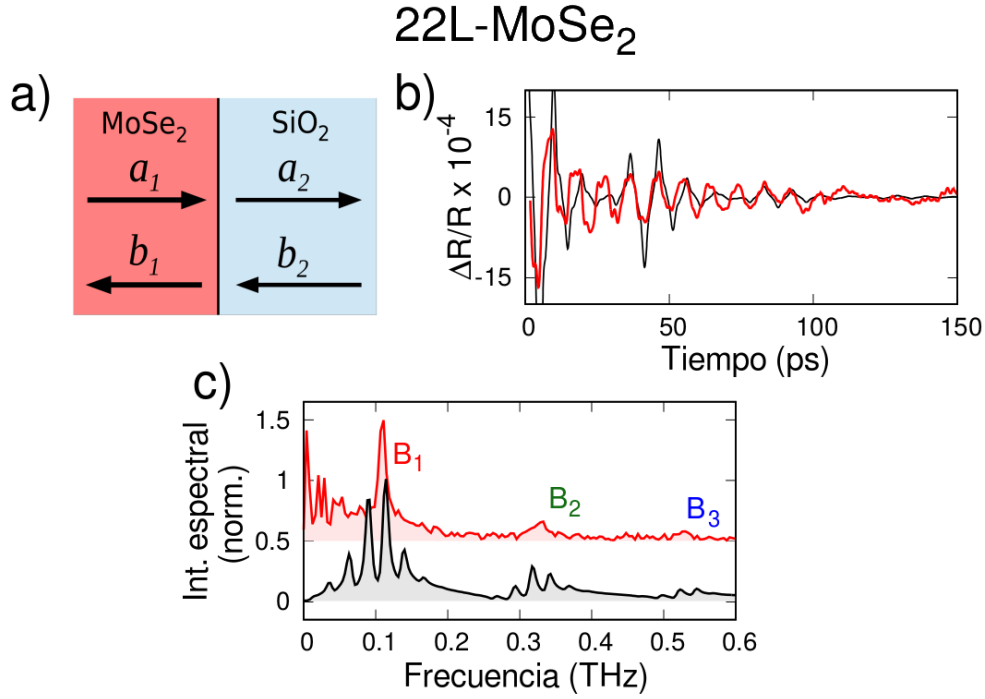


Figura 3.35: a) Esquema de la interfase en el caso de “adhesión perfecta” entre el MoSe₂ y el SiO₂ del sustrato. Las flechas simbolizan ondas acústicas que se propagan hacia la derecha (a_j) y hacia la izquierda (b_j) dentro de cada material ($j = 1, 2$). b) Experimento (curva roja) y cálculo teórico (curva negra) para el caso de adhesión perfecta en el caso de la muestra de 22L-MoSe₂. c) nFT del experimento y del cálculo mostrado en b).

Contrariamente al caso suspendido, donde los modos longitudinales se encuentran confinados en la dirección de apilamiento y, por lo tanto, existe un espectro discreto de modos acústicos accesibles, en este caso, dado que el sistema es semi-infinito, los modos presentan un espectro continuo de frecuencias. Dejando de lado esta diferencia, el procedimiento de cálculo realizado es idéntico al caso anterior. El sistema considerado es aire - MoSe₂ - SiO₂ - Si(sustrato) y a modo de ejemplo se utiliza la medición presente en la figura 3.20, correspondiente a 22L-MoSe₂.

Modelo de adherencia perfecta

Esta interpretación de la interfase supone que ambos materiales, MoSe₂ y SiO₂, tienen una adhesión perfecta y el único cambio físico es una modificación repentina de la impedancia acústica Z_j al pasar de un material a otro,

$$Z_j = \rho_j v_{ac,j} , \quad (3.39)$$

donde ρ_j y $v_{ac,j}$ son la densidad y la velocidad, respectivamente, de una perturbación acústica en el material j .

El panel b) de la figura 3.35 compara el experimento (rojo) y la simulación (negro) en esta aproximación. Los parámetros utilizados en la simulación son los mismos que

para la muestra suspendida, a excepción de la velocidad acústica del MoSe_2 que se incrementó levemente para reproducir el aumento en la frecuencia del fonón observada en los casos depositados. En este caso, la dinámica general es mucho más corta que en el caso suspendido. La señal fonónica se desvanece para $t \sim 150$ ps, a diferencia del caso suspendido, en el que la señal puede identificarse hasta pasados los 700 ps (ver figura 3.19). La razón de esto probablemente sea que en ausencia del confinamiento acústico, las vibraciones acústicas generadas en el MoSe_2 tienen canales adicionales para “escapar” y “perderse” en el sustrato. La simulación reproduce este tiempo de caída más corto, lo que respalda la idea de canales adicionales; sin embargo, la forma particular de $\Delta R(t)/R$ claramente *no* está bien descrita.

Las componentes espectrales se analizan en el panel c) de la figura 3.31, donde se representa la nFT de los transitorios del panel b). El experimento muestra dos picos, correspondientes a los modos $B_1 \sim 108$ GHz y $B_2 \sim 325$ GHz y uno débil, el modo $B_3 \sim 520$ GHz. El cálculo de pump-probe (curva negra) claramente *no* coincide con el experimento; sin embargo, algunas características son interesantes de analizar y ayudan a establecer las bases para mejorar el modelo. El primer punto es la observación de tres grupos de picos aproximadamente centrados a 108, 325 y 520 GHz, que coinciden con las frecuencias experimentales y provienen del sustrato. La impedancia en la interfase entre el MoSe_2 y el SiO_2 es lo suficientemente alta como para que el MoSe_2 actúe como una cavidad acústica débil, con un aumento de la densidad espectral de los modos acústicos a las energías cercanas a los modos confinados (B_1 , B_2 y B_3). El segundo punto es que la separación de cada pico individual es regular (~ 10 GHz) y corresponde a un “peine” de frecuencias debido a las componentes acústicas que se transmiten a través de la interfase $\text{MoSe}_2\text{-SiO}_2$ y se reflejan de vuelta en la interfase $\text{SiO}_2\text{-Si(sustrato)}$. El espaciado de estas frecuencias proviene del rango de frecuencias libres de la capa de 90 nm de SiO_2 al modificar este valor en el cálculo, naturalmente se modifica esta característica de la simulación.

Claramente, la forma de peine y el ancho de los picos de la curva envolvente no están bien descritos por este modelo. Ambos puntos tienen su origen en la interfase $\text{MoSe}_2\text{-SiO}_2$, sugiriendo la introducción de un modelo adicional para esta interfase que modifique estas propiedades.

Modelo del resorte elástico

La adhesión de estos sistemas bidimensionales a los sustratos ocurre, en general, a través de interacciones débiles de tipo van der Waals. Por lo tanto, es razonable cuestionar el supuesto que considera un contacto ideal entre el MoSe_2 y el SiO_2 . En particular, como también resulta de la discusión anterior, imponer condiciones de continuidad en el desplazamiento acústico y la tensión no es suficiente para representar la interfase y

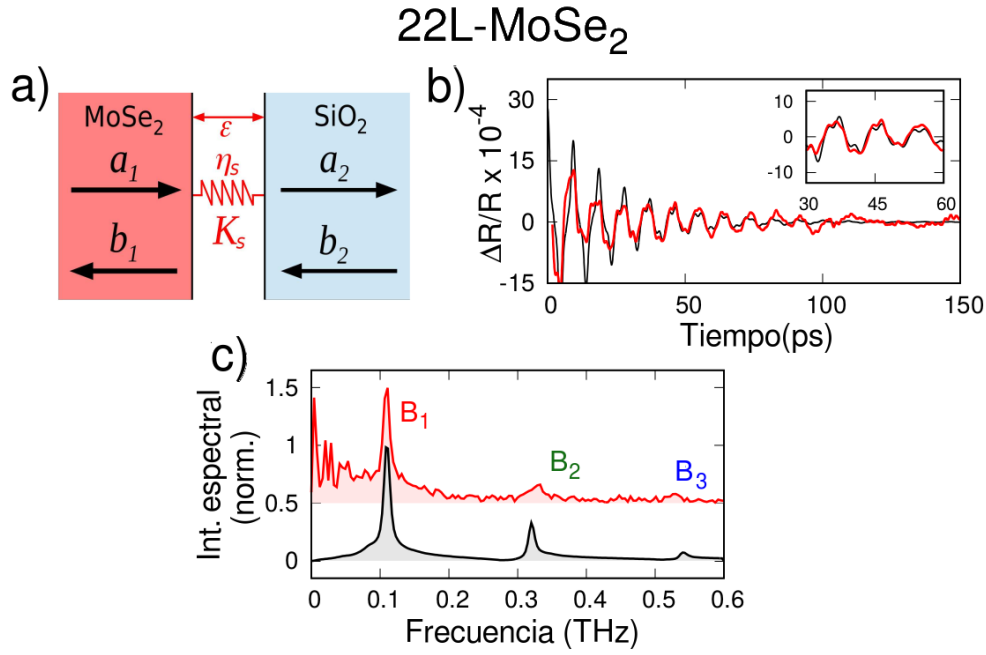


Figura 3.36: a) Esquema de la interfase en el cálculo que considera un acoplamiento armónico entre el MoSe₂ y el SiO₂ de constante elástica K_s , coeficiente de disipación η_s y espesor $\varepsilon \rightarrow 0$. b) Experimento (curva roja) y cálculo teórico (curva negra) para el caso del “modelo elástico” en el caso de la muestra de 22L-MoSe₂. c) nFT del experimento y del cálculo mostrado en b).

es necesario mejorar el modelo.

El modelo fenomenológico propuesto introduce una fuerza de acoplamiento lineal armónica entre el MoSe₂ y SiO₂ y se basa en modelos similares presentados en la literatura [245–248]. Esta interfase entre materiales se puede representar como un espacio infinitesimal de ancho $\varepsilon \rightarrow 0$, como se muestra en el panel a) de la figura 3.36, donde ambas superficies están vinculadas a través de un “resorte” de constante elástica K_s que determina la rigidez del acoplamiento. La fuerza será así proporcional a la separación de las dos superficies virtuales. Ambos materiales se desacoplan acústicamente, presentando condiciones de contorno sin estrés cuando $K_s \rightarrow 0$. De lo contrario, para el caso $K_s \rightarrow \infty$, es decir, un resorte completamente rígido, el desplazamiento es el mismo entre ambas superficies, recuperándose la adhesión perfecta. Es importante notar que esta constante elástica tiene la misma naturaleza que la constante elástica K utilizada en el modelo de cadena lineal, y así como K describe la adhesión entre capas de tipo van der Waals en un material multicapas, K_s caracteriza la adhesión de van der Waals de una película delgada con el sustrato.

Este modelo para caracterizar la condición de contorno se ha utilizado en la literatura para describir situaciones de “mala adherencia” entre una película delgada y el sustrato [246–248]. La situación esquematizada en el panel a) de la figura 3.36 implica que el resorte ejerce una fuerza restitutiva sobre la superficie de la membrana y del sustrato que es proporcional a la diferencia de desplazamientos acústicos $[u_1(d_1) - u_2(0)]$.

Sin embargo, la situación corresponde a un proceso elástico, lo que significa que no se induce ninguna pérdida de energía. Para caracterizar posibles pérdidas se introdujo un término de disipación viscosa, mediante el cual la fuerza resultante es proporcional a un parámetro de peso η_s y a la velocidad relativa entre las dos superficies virtuales $[\frac{du_1(d_1)}{dt} - \frac{du_2(0)}{dt}]$. Efectos viscosos similares se han introducido para describir la disipación de energía en heteroestructuras compuestas por capas de polímeros [245, 247]. Debe notarse que la introducción de esta viscosidad no busca tanto caracterizar la pérdida de energía, sino, principalmente, la pérdida de coherencia de los modos acústicos generados en la interfase entre el MoSe₂ y el SiO₂.

El estrés elástico debido a esta interacción en la interfase, como fuerza por unidad de área, toma en ambas superficies la forma

$$\begin{aligned}\sigma_1(d_1) = \sigma_2(0) &= K_s[u_1(d_1) - u_2(0)] + \eta_s[\frac{du_1(d_1)}{dt} - \frac{du_2(0)}{dt}] \\ &= (K_s - i\eta_s\omega)[u_1(d_1) - u_2(0)],\end{aligned}\quad (3.40)$$

donde se expresó el campo de desplazamiento como ondas viajeras para obtener la velocidad en función del desplazamiento y la variable z es interna a cada capa ($0 \leq z \leq d_j$). Introduciendo por simplicidad la definición $K_s - i\eta_s\omega = \kappa$, teniendo en cuenta que el estrés elástico es $\sigma_j(z_j) = C_j\partial_z u(z_j)$ y reemplazando en la expresión anterior se obtienen las ecuaciones

$$a_1 e^{iq_1 d_1} (i\omega Z_1 - \kappa) - b_1 e^{-iq_1 d_1} (i\omega Z_1 + \kappa) = -(K_s - i\eta_s\omega)(a_2 - b_2) \quad (3.41)$$

y

$$\kappa(a_1 e^{iq_1 d_1} + b_1 e^{-iq_1 d_1}) = (i\omega Z_2 + \kappa)a_2 - (i\omega Z_2 - \kappa)b_2, \quad (3.42)$$

donde a_j y b_j son las amplitudes de las ondas viajeras como se esquematiza en el panel a) de la figura 3.36. Reordenando estas ecuaciones y expresandolas en su forma matricial se tiene

$$\begin{bmatrix} \Psi_1^- e^{iq_1 d_1} & -\Psi_1^+ e^{-iq_1 d_1} \\ e^{iq_1 d_1} & e^{-iq_1 d_1} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ \Psi_2^+ & -\Psi_2^- \end{bmatrix} \begin{pmatrix} a_2 \\ b_2 \end{pmatrix}, \quad (3.43)$$

donde $\Psi_j^\pm = \frac{i\omega Z_j}{\kappa} \pm 1$. Multiplicando ambos miembros por la matriz inversa a la matriz del lado izquierdo, se obtiene la matriz de transferencia $\mathcal{T}_{1,2}(d_j, \kappa)$ que caracteriza esta interfase

$$\begin{pmatrix} a_2 \\ b_2 \end{pmatrix} = \mathcal{T}_{1,2}(d_j, \kappa) \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \end{pmatrix}, \quad (3.44)$$

donde

$$\mathcal{T}_{1,2}(d_j, \kappa) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} [(1+Z) - iZ_\kappa\omega] e^{iq_1 d_1} & [(1-Z) + iZ_\kappa\omega e^{-iq_1 d_1}] \\ [(1-Z) - iZ_\kappa\omega] e^{iq_1 d_1} & [(1+Z) + iZ_\kappa\omega e^{-iq_1 d_1}] \end{bmatrix} \quad (3.45)$$

y $Z = Z_{1,2} = Z_1/Z_2$ y $Z_\kappa = Z_1/\kappa$. De este modo, la obtención del campo de desplazamiento total bajo el modelo del resorte elástico consiste en reemplazar la matriz de transferencia original por la expresión (3.45). La dependencia con la frecuencia angular que posee esta matriz implica que la reflexión y la transmisión de una onda acústica depende de su frecuencia. Particularmente, esta condición de contorno aumenta el confinamiento de los fonones de alta frecuencia en la muestra, es decir, que básicamente actúa como un filtro “pasa bajos” para fonones acústicos, dando como resultado una permanencia mayor en la señal de pump-probe de los modos de frecuencia más alta.

El panel b) de la figura 3.36 muestra la comparación del cálculo teniendo en cuenta este modelo (curva negra) junto con la medición de $\Delta R/R$ (curva roja) para la muestra de 22L-MoSe₂. Este modelo logra reproducir las características principales de la medición, como la forma de las oscilaciones compuestas, claramente, por más de una frecuencia en una relación precisa de intensidades y el tiempo que demora la señal en desvanecerse. Una vez más, solo el inicio de la señal (primeros 30 ps) no se ajusta de forma precisa al experimento. El recuadro muestra un detalle donde la superposición coherente de los modos, es decir, la pequeña modulación de la oscilación principal, es bastante similar entre ambas curvas. A menos del ruido de baja frecuencia, el dominio espectral, presente en el panel c), muestra las mayores coincidencias entre el experimento y la simulación, lo que podría implicar que las diferencias se encuentran principalmente en la fase de los modos excitados y no en su intensidad. La simulación logra reproducir correctamente el fondo sobre el que se monta cada modo de la membrana y presenta una leve diferencia en la posición del modo B_3 de baja intensidad. Los parámetros de ajuste utilizados aquí fueron la velocidad de grupo de la perturbación acústica $v = 3050$ m/s, $K_s = 1 \times 10^{17}$ N/(m³), y $\eta_s = 50 \times 10^5$ Ns/(m³). La constante de resorte que mejor se ajusta a nuestros datos es similar a la que se encuentra en la literatura para este tipo de modelo en sistemas similares [246, 248] y describe una adhesión que es dos órdenes de magnitud más pequeña que la constante interna K de acoplamiento entre capas obtenida por el modelo de la cadena lineal ($K = 8,42 \times 10^{19}$ N/m³).

Para todas las muestras analizadas se encontraron los mismos parámetros K_s y

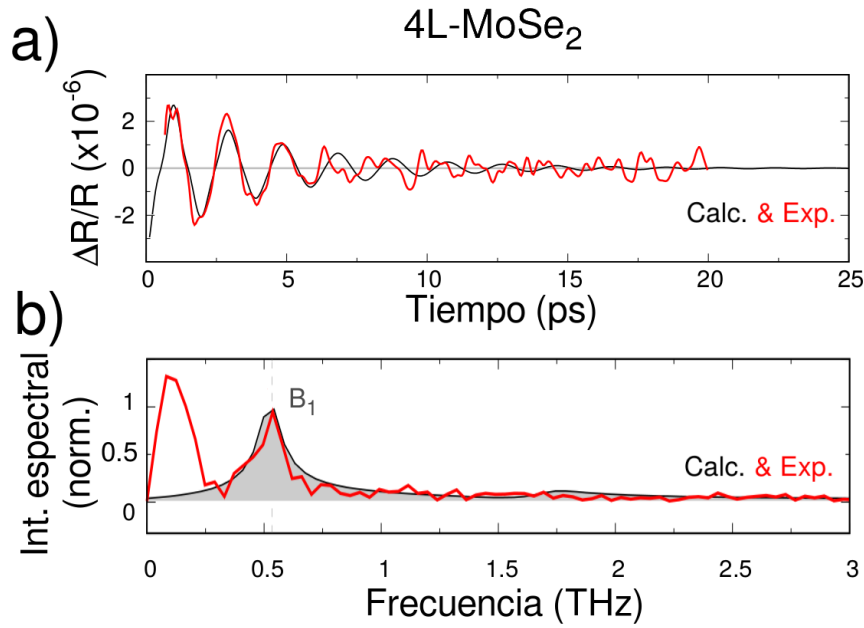


Figura 3.37: a) Señal fonónica (curvas rojas) en el dominio temporal mostrando las oscilaciones extraídas en la medición de pump-probe en la muestra de 4L-MoSe₂ depositada. b) nFT de los transitorios correspondientes. Las curvas negras se corresponden con la simulación del experimento de pump-probe que mejor ajusta en ambos dominios.

η_s al ajustar el cálculo al experimento, demostrando que este modelo fenomenológico logra captar el efecto de la adhesión de la muestra al sustrato, a la vez que es lo suficientemente general para ser aplicado a todas las muestras estudiadas. La figura 3.37 presenta la comparación entre el experimento y la simulación en uno de los casos extremos, el sistema de 4L-MoSe₂ depositado utilizando estos valores de K_s y η_s . En el panel a) se muestra el experimento y el cálculo en el espacio temporal, y en el panel b) en el dominio espectral. Como puede observarse, el modelo del resorte elástico logra introducir en el cálculo las principales diferencias debidas a la adhesión, como el menor tiempo de observación del modo y su correspondiente ensanchamiento espectral.

El caso límite restante corresponde a sistemas en el límite macroscópico y se introdujo parcialmente en la sección §3.3.1. Dado el espesor de la muestra (519L-MoSe₂), no fue posible determinar al momento de realizar el experimento si esta se encontraba en contacto con el sustrato o no. La curva roja en el panel b) de la figura 3.38 muestra la señal fonónica obtenida en el experimento. Como se explicó anteriormente, esta señal corresponde a múltiples reflexiones del pulso acústico en ambas superficies de la muestra. El panel b) presenta en rojo la nFT de la señal presentada en a), mostrando el conjunto de picos que forma el pulso acústico compuesto por la suma de modos de la membrana.

En ambos paneles de la figura 3.38 se comparan las simulaciones realizadas bajo los diferentes modelos considerados. Dado que el mejor acuerdo se obtiene con el modelo del “resorte elástico”, este cálculo se superpone al experimento (curva negra). Esta

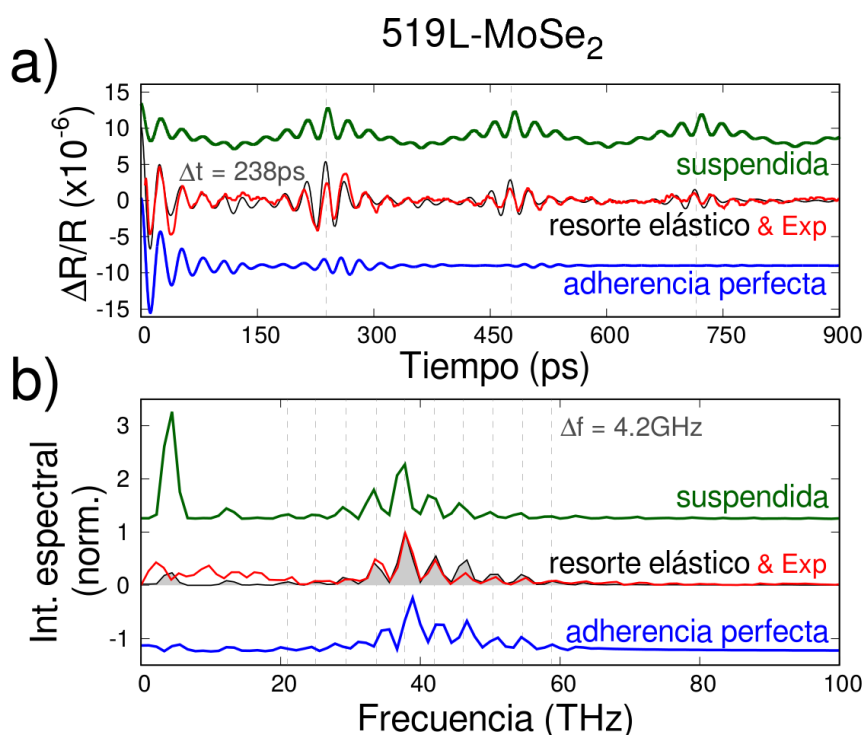


Figura 3.38: a) Señal fonónica (curva roja) y simulaciones considerando los diferentes tipos de condición de contorno en la interfase MoSe_2 - SiO_2 . El experimento y el cálculo del modelo de resorte elástico se superponen para denotar el buen acuerdo. b) nTF del transitorio y los cálculos mostrados en a).

simulación reproduce adecuadamente la forma y la intensidad de las oscilaciones, así como las distintas componentes espectrales. En el espacio temporal [panel a)] la curva superior en verde muestra la simulación para el caso del sistema suspendido y, como se observa, existen oscilaciones de baja frecuencia que *no* se observan en el experimento. La curva azul muestra el cálculo considerando adherencia perfecta, donde la intensidad de la señal en decae sistemáticamente más rápido, ya que esta condición induce una mayor transmisión del pulso acústico en la interfase entre el MoSe_2 y el SiO_2 . Este decaimiento no significa una pérdida de energía, sino un escape eficiente de los fonones hacia el substrato debido a la impedancia acústica. La condición de adherencia descrita por el modelo del resorte elástico induce un ligero confinamiento de los modos en el MoSe_2 , por lo que las sucesivas reflexiones son intensas en relación a la adherencia perfecta. Por otro lado, la transmisión y las pérdidas en la interfase debido a la disipación viscosa reducen la intensidad de las reflexiones en relación al caso de la muestra suspendida.

En el espacio espectral, [panel b) de la figura 3.38], si bien el modelo del resorte elástico presenta un mayor acuerdo, las diferencias no son tan marcadas. Las diferentes condiciones de contorno en cada cálculo cambian ligeramente las posiciones de los picos y, en el caso de la membrana suspendida, aparece un pico intenso a la frecuencia del primer modo activo (B_1) que disminuye progresivamente y casi no se observa en el

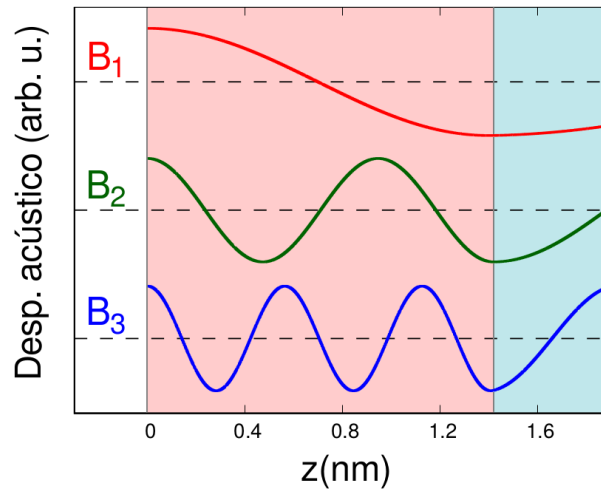


Figura 3.39: desplazamientos acústicos en la muestra de 22L-MoSe₂ depositada para las frecuencias de los modos B_1 , B_2 y B_3 . El espacio sombreado rojo representa la membrana de MoSe₂ y, el celeste, el SiO₂ del sustrato.

cálculo de adherencia perfecta.

Las diferencias observadas en el espacio temporal entre los diferentes cálculos sugieren que la región de la muestra en la cual se realizó la medición se encontraba en contacto con el sustrato. En el dominio espectral, las diferencias son mucho menores y dada la baja frecuencia del modo B_1 ($\sim 4,2 \text{ GHz} \sim 0,14 \text{ cm}^{-1}$) no sería posible distinguir por medio de la espectroscopía Raman en qué condición se encuentra la muestra.

Finalmente, resta analizar algunos aspectos relacionados a la adhesión de estos sistemas sobre sustratos y como esta interacción modifica la dinámica de los modos vibracionales. La Figura 3.39 presenta el desplazamiento acústico para los modos B_1 , B_2 y B_3 para la muestra de 22L-MoSe₂ calculados bajo el modelo de adhesión del resorte elástico. Al acoplar la membrana con el SiO₂ los diferentes modos fonónicos se distribuyen también en el sustrato, representado en la figura con la sombra azul claro. El cambio en el período del desplazamiento acústico en el sustrato corresponde a la variación de la impedancia de un material al otro. Como puede observarse, el desplazamiento acústico en el sistema depositado (sombra roja clara) es similar al del sistema suspendido, presente en la figura 3.23, lo que indica que el cambio en las condiciones de contorno no afecta fuertemente la distribución espacial de los modos propios del sistema. Esta observación se encuentra en completo acuerdo con los resultados presentados en la referencia [244] donde se asegura que, cuando la impedancia de la muestra es mayor que la del sustrato, las frecuencias resonantes en las membranas son las mismas que en el caso suspendido. Estos cálculos se encuentran en oposición a la interpretación sobre los modos accesibles en pump-probe presentada en la referencia [87], en la cual se supone la existencia de un nodo en la interfase.

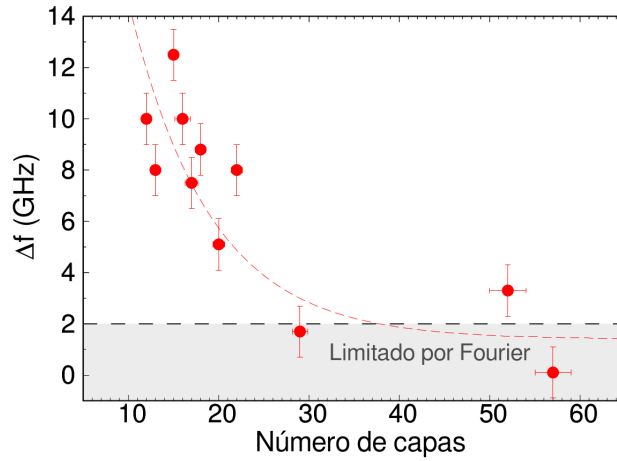


Figura 3.40: diferencia de la frecuencia Δf del modo B_1 entre las muestra depositadas y las suspendidas en función del número de capas.

La figura 3.39 muestra una característica más de este modelo fenomenológico. La presencia del resorte de constante K_s en la interfase entre la membrana y el SiO₂ cambia las condiciones de contorno, generando una discontinuidad en el desplazamiento acústico y en la tensión. Sin embargo, al ajustar el cálculo al experimento, el parámetro η_s responsable de la fuerza viscosa produce un efecto opuesto, corrigiendo de este modo dicha discontinuidad.

Un segundo aspecto de la deposición de estos sistemas bidimensionales en sustratos está relacionado con el hecho de que, en este caso, es posible acceder a modos de orden superior, como el B_2 y el B_3 , una clara diferencia con las membranas suspendidas más delgadas para las cuales solo se observa el modo B_1 . Una de las razones de esta observación se debe a que los modos de mayor frecuencia se encuentran más eficientemente confinados, como se discutió en el modelo del resorte elástico. Por otro lado, cuando estos sistemas se encuentran suspendidos, existe un número discreto de modos que pueden ser excitados y contribuyen a ΔR . En cambio, cuando se encuentran depositados hay un número infinito de modos acústicos que, para las frecuencias superiores, contribuyen de manera coherente. De este modo, la interacción con el sustrato favorece la observación de frecuencias más altas en las mediciones.

Un último aspecto debe ser considerado: el relacionado con el corrimiento a frecuencias más altas del modo de respiración cuando la membrana se encuentra depositada. La figura 3.40 presenta, para las diferentes muestras entre 11L y 57L-MoSe₂, el cambio en la frecuencia (Δf) del modo B_1 entre las mediciones en muestras suspendidas y depositadas. Para las frecuencias más altas (muestras más delgadas) el corrimiento es mayor, aunque para el caso particular de las muestras más angostas (2L a 8L-MoSe₂) no fue posible determinar dicho corrimiento, ya que al ser los tiempos de observación mucho más cortos, se ensanchan los picos en el dominio espectral. Sin embargo, la línea discontinua roja muestra, como guía para el ojo, la tendencia que comienza en

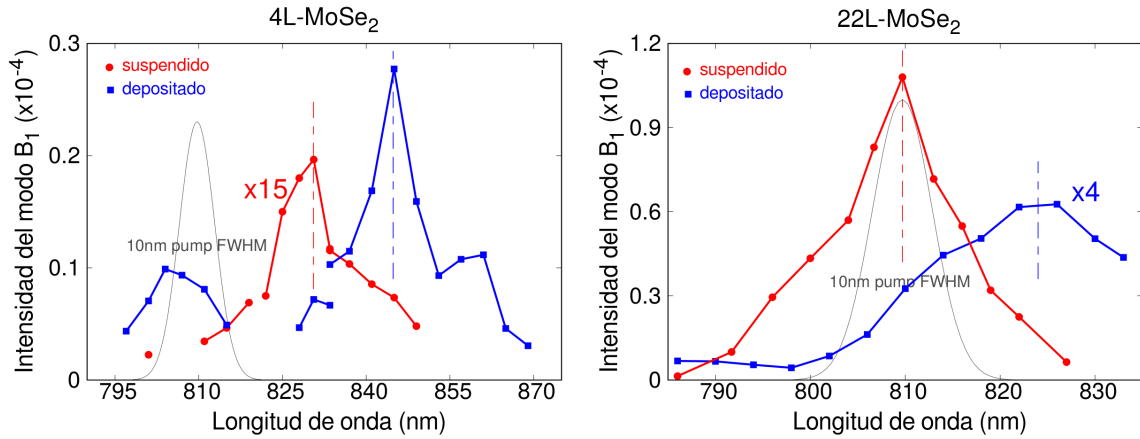


Figura 3.41: intensidad del modo B_1 como función de la energía de fotón a la cual se realiza el experimento de pump-probe para muestras de 4L y 22L-MoSe₂. La variación en la intensidad se debe a la resonancia con el excitón A . Las mediciones correspondientes a muestras suspendidas se encuentran en rojo y las depositadas en azul. La curva gaussiana en gris representa el espectro del pulso láser con un ancho a mitad de altura (FWHM) de 10 nm.

~ 10 GHz para la muestra de ~ 11 capas moleculares hasta valores que se encuentran por debajo del límite de Fourier y son indistinguibles. Las dos posibilidades consideradas como responsables del corrimiento son, por un lado, el posible estrés mecánico al cual estarán sometidas las membranas suspendidas y, por otro, el endurecimiento del fonón debido al cambio electrónico en la membrana como resultado del dopaje superficial en los sistemas depositados. La reducción de Δf para las muestras de mayor N (figura 3.40) se encuentra de acuerdo con ambas hipótesis, que reducen su influencia al aumentar el espesor de las muestras.

Para definir cuál de estas posibilidades es la correcta se realizaron experimentos de pump-probe en torno a la energía correspondiente al excitón A . De este modo, es posible determinar en cada uno de los dos casos, depositado o suspendido, la posición del gap de la muestra, ya que el esfuerzo de tracción desplaza hacia el azul la energía de dicho excitón [232]. Por otro lado, el contacto de este tipo de muestras con el sustrato genera el dopaje de la muestra con electrones que, interaccionando con el excitón, forman pseudopartículas compuestas por dos electrones y un hueco llamadas “triones”. La emisión de estos excitones cargados se reduce en energía, siendo responsable del desplazamiento al rojo del gap semiconductor [198].

Los experimentos resonantes se realizaron para la muestra de 4L y 22L-MoSe₂ en ambas condiciones, depositadas y suspendidas, alrededor del excitón A , que para este material se encuentra en $\sim 1,53$ eV [196], equivalente a una longitud de onda óptica de ~ 810 nm. La amplitud espectral del modo B_1 como función de la longitud de onda de excitación se presenta en la figura 3.41. El comportamiento resonante para las muestras suspendidas (curvas rojas) se observa a 827 y 810 nm para las muestras 4L- y 22L-MoSe₂, respectivamente. Esta posición es identificada como la correspondiente

a la del excitón A en cada caso. Este corrimiento en energía podría deberse a un mayor calentamiento del láser en la muestra más delgada, capaz de desplazar el gap a menores energías [187]. Dado que el perfil resonante medido es una convolución del ancho espectral de la transición con el ancho espectral del láser, se presenta en ambas figuras el espectro (tipo gaussiano) del pulso láser, con un ancho total a mitad de altura (FWHM) de aproximadamente 10 nm correspondiente a 100 fs de duración del pulso.

El mismo procedimiento se realizó para las muestras de 4L y 22L-MoSe₂ depositadas. La dependencia con la longitud de onda a la cual se realiza la medición se muestra también en la figura 3.41 en azul. Como puede observarse, el comportamiento para ambas muestras es similar al caso suspendido, pero con algunas diferencias significativas. Para empezar, los experimentos realizados en las dos muestras presentan un corrimiento de la posición de la transición de aproximadamente 15 nm en la misma dirección. El corrimiento no parece ser compatible con efectos de tensión, ya que la resonancia en las muestras depositadas es hacia menores energías, en oposición a lo informado en la referencia [232]. Es importante descartar la temperatura como responsable de estos cambios, ya que un aumento de la temperatura conduce a disminuir la energía de emisión [187]. El calentamiento para una potencia del láser determinada debería ser menor en las muestras depositadas, ya que éstas son capaces de conducir el calor hacia el sustrato. El corrimiento observado en la resonancia es, en cambio, compatible con efectos de dopaje en las muestras depositadas. Si bien es necesario profundizar el conocimiento relativo a este efecto, es posible que la diferencia en la frecuencia del modo, cuando la muestra se encuentra depositada respecto a cuando se encuentra suspendida, se deba a los cambios electrónicos inducidos por el sustrato.

3.4. Conclusiones parciales del capítulo

A lo largo de este capítulo se desarrollaron los principales aportes de este trabajo a la comprensión de la dinámica de los modos vibracionales en muestras con espesores que varían desde el límite macroscópico hasta el límite bidimensional de 1L-MoSe₂. Inicialmente, por medio de espectroscopía Raman se caracterizaron los espectros de dispersión de fonones de este material, obteniéndose una descripción detallada a distintas longitudes de onda del láser de excitación, y encontrándose características particulares de los espectros que no se encontraron reportadas en la literatura, dando origen a la publicación presente en la referencia [249]. En un segundo paso, se realizaron experimentos de espectroscopía Raman resonante, con los cuales se estudió el acoplamiento entre electrones y fonones con los excitones A y B y los principales estados electrónicos en el rango IR-VIS.

Por medio de espectroscopía óptica ultrarrápida, se logró analizar la dinámica de los

modos de respiración acústicos (tipo B) en el MoSe_2 . En un primer paso se analizaron muestras suspendidas, en las cuales los modos vibracionales se encuentran confinados en la estructura. Modelando el proceso completo de generación y detección, fue posible obtener con precisión la vida media del modo acústico observado en función del número de capas que poseen estos sistemas. El cambio en el régimen de pérdida de energía de los modos vibracionales fue analizado con diferentes modelos fenomenológicos, uno de los cuales es dominante en la región de pocas capas moleculares y se encuentra relacionado a efectos de borde en las muestras. Para las muestras de más de 20 capas moleculares la pérdida de energía de los modos fue asociada a dos posibles modelos, ambos relacionados con la dispersión del modo coherente con los modos térmicos del sistema. Los resultados obtenidos del análisis del tiempo de vida media del modo de respiración se encuentran publicados en la referencia [250]

En un segundo paso, se estudió por medio de esta técnica el caso de muestras en contacto con el sustrato. Por medio del modelado de esta interfase, se presentó una descripción fenomenológica efectiva de la adhesión de la muestra, que es independiente del número de capas, ajustando un amplio conjunto de casos desde la bicapa hasta el límite macroscópico. El modelo del resorte elástico para la adhesión presenta una constante de resorte dos órdenes de magnitud menor que la correspondiente a la constante interna del material en el modelo de la cadena lineal, y un coeficiente de disipación viscosa que causa la pérdida de energía, o la pérdida de coherencia, del pulso acústico en la interfase. Estos parámetros, la constante elástica y el coeficiente de disipación, dominan la dinámica de los fonones en las muestras depositadas. Por último, experimentos de pump-probe resonantes con el excitón A mostraron un desplazamiento a menores energías de la resonancia para las muestras depositadas. Este corrimiento concuerda con el correspondiente a cambios en el nivel de dopaje superficial del MoSe_2 , por estar en contacto con el sustrato, y podría estar relacionado con el corrimiento del modo B_1 hacia mayores energías cuando el sistema se encuentra depositado.

Conclusiones

A lo largo de este trabajo se estudió la dinámica vibracional de dos estructuras semiconductoras simples, las superredes de GaAs/AlAs y los dicalcogenuros de metales de transición (TMDCs), en particular el MoSe₂. El estudio de esta clase de sistemas presenta un gran atractivo, ya que ambos constituyen elementos fundamentales con los cuales se diseñan y fabrican distintos dispositivos optoelectrónicos. La razón de esto se encuentra en el hecho fundamental de que, en ambos sistemas, el acoplamiento de la luz con los estados electrónicos se ve fuertemente potenciado debido a sus dimensionalidades reducidas. Del mismo modo, la interacción de la luz con las vibraciones, mediada por estos estados electrónicos, se encuentra fuertemente favorecida, sugiriendo la utilización de estos elementos en aplicaciones optomecánicas. En este contexto, se decidió realizar un estudio detallado de la dinámica de los modos vibracionales accesibles y su interacción con los estados electrónicos en estas dos clases de sistemas.

El estudio de los modos vibracionales desde el espacio espectral se llevó a cabo inicialmente por medio de la técnica de espectroscopía Raman. En el caso de las superredes, se diseñó un dispositivo optoacústico, cuyo fin es el de confinar y propagar campos electromagnéticos en el rango infrarrojo cercano y campos de desplazamiento acústico en el rango de los terahertz. Debido al confinamiento y propagación de ambos campos en un mismo volumen, este sistema maximiza naturalmente la interacción entre estos. Este sistema se conforma de una superred depositada entre capas de *cladding*, las cuales permiten que el sistema en su conjunto se comporte como una guía de onda óptica y acústica simultáneamente. La estructura del sistema resultante motivó la utilización de configuraciones para los experimentos de espectroscopía Raman distintas a las habitualmente encontradas en la literatura. Utilizando diversas geometrías de incidencia y colección se logró acceder y caracterizar los modos acústicos confinados y guiados en el sistema. Por medio del cálculo de la dispersión acústica del sistema, se encontró que los modos accesibles son tanto longitudinales como transversales acústicos, estos últimos prohibidos en las configuraciones usuales. Este punto constituye el principal aporte de este trabajo en este área, ya que se supone que los modos acústicos transversales son aptos para la modulación de campos electromagnéticos a alta frecuencia (~ 1 THz) y por consiguiente posee potenciales aplicaciones tecnológicas.

Una vez caracterizados espectralmente los modos vibracionales de la superred se

realizaron experimentos de espectroscopía ultrarrápida en configuración reflectométrica, haciendo incidir tanto el pump como el probe en la dirección paralela al plano de la muestra. Por medio de esta clase de experimentos se probó la factibilidad de generar y detectar pulsos acústicos coherentes de las frecuencias que se encuentran guiadas en el sistema. No obstante, para confirmar el correcto funcionamiento de la guía de onda es necesario realizar experimentos en transmisión, sensando por medio del pulso probe las vibraciones capaces de atravesar la guía de onda. Esta clase de experimentos posee en sí misma una complicación adicional, además de tener que realizarse a bajas temperaturas, en las cuales el camino libre medio de los modos acústicos es mayor a la longitud del sistema. Finalmente, se observó que las intensidades de estos modos guiados eran muy débiles, debiéndose incrementar la capacidad de generarlos por medio de estrategias adicionales. Una forma habitualmente utilizada en la literatura consiste en la deposición de una película metálica en la interfase con el aire, la cual funciona eficientemente como transductor luz-vibraciones.

Debido a que en esta clase de sistemas la interacción de la luz con los modos vibracionales se encuentra mediada por los estados electrónicos, el estudio sistemático y cuantitativo de la generación de modos acústicos en resonancia con las distintas transiciones electrónicas de la superred presenta un gran interés. Para tal fin, se utilizó una superred en la cual fue posible realizar experimentos de pump-probe en torno a los distintos estados electrónicos confinados en su estructura. Los experimentos se realizaron a la temperatura del nitrógeno líquido y en la configuración habitual, haciendo incidir al pump y al probe en dirección perpendicular al plano de la muestra. Los resultados obtenidos mostraron un incremento de la intensidad fonónica de al menos cien veces cuando la energía de fotón del láser coincidía con las transiciones $e1hh1$ y $e2hh2$. Para interpretar los experimentos se incluyeron los efectos resonantes, tanto en la generación como en la detección. Para el primero de estos procesos, se modeló el índice de refracción de la superred por medio de osciladores de Lorentz y, para el segundo, se desarrolló un modelo para describir la resonancia de la constante fotoelástica del sistema. Los cálculos realizados mostraron un muy buen acuerdo con los resultados experimentales, a la vez que proveen de un conjunto de parámetros que describen el comportamiento de los pozos cuánticos y su interacción con la luz.

Al realizar experimentos de pump-probe en función de la potencia de excitación se observaron fuertes efectos de saturación en la intensidad de los fonones para el caso de la transición $e1hh1$, consistentes en que al aumentar la potencia media del pulso pump la generación de modos vibracionales no se veía afectada a partir de cierta potencia umbral. Contrariamente a lo esperado, estos efectos no se encuentran presentes en la resonancia con la transición $e2hh2$. Las diferencias observadas en las resonancias de estas transiciones fueron atribuidas a la cantidad de portadores de carga disponibles en cada una de ellas. Modelando la dinámica de las poblaciones de electrones en cada uno

de los estados confinados del sistema fue posible explicar, fenomenológicamente, las intensidades de los modos vibracionales observadas experimentalmente, obteniéndose un acuerdo notable.

En la segunda parte de este trabajo, nos enfocamos en el estudio de la dinámica vibracional en TMDCs, particularmente en el MoSe₂. Los estudios se realizaron inicialmente en el espacio espectral, por medio de la espectroscopía Raman. De manera análoga a lo realizado en el caso de las superredes, los estudios se iniciaron desde el espacio espectral, por medio de la espectroscopía Raman. Mediante esta técnica se obtuvo una descripción detallada de los distintos modos accesibles en esta clase de materiales, a la vez que se caracterizó la evolución de estos modos, desde sistemas macroscópicos hasta el límite de una sola capa molecular de MoSe₂. Variando la longitud de onda del láser de excitación, se realizaron experimentos de espectroscopía Raman resonante en torno a los excitones *A* y *B* y los principales estados electrónicos en el rango infrarrojo cercano y visible. Para un modo vibracional óptico particular, el *E'* en torno a los $\sim 290\text{ cm}^{-1}$, se observó un corrimiento en frecuencia dependiente de la energía de excitación del láser. Este efecto podría indicar la excitación selectiva del modo transversal o longitudinal al sintonizar la energía del láser con distintos estados electrónicos. El correcto entendimiento de los mecanismos físicos subyacentes exige la realización de cálculos del tipo *ab initio* que quedaron fuera de los objetivos principales de este trabajo.

Motivados por el estudio de la evolución de los modos vibracionales en función del número de capas moleculares de la estructura multicapa, se decidió realizar experimentos de pump-probe con el fin de caracterizar esta evolución directamente en el espacio temporal. Esta técnica posibilitó el estudio del modo vibracional acústico de respiración (*breathing mode*) en un amplio rango de espesores de muestras de MoSe₂, desde el límite macroscópico hasta la bicapa molecular. El análisis exhaustivo de este modo permitió obtener con precisión su vida media en función del número de capas moleculares del sistema, encontrándose un cambio de régimen entre, al menos, dos mecanismos de decaimiento. El mecanismo dominante a altas frecuencias (muestras de menor número de capas) fue asociado a los efectos de rugosidad en la interfase de la muestra con el aire. Para el caso de las muestras de mayores dimensiones se encontró que dos mecanismos podrían ser los responsables de la pérdida de energía del modo acústico coherente. Dada la relación de la conductividad térmica con los tiempos de relajación de los modos vibracionales, estos resultados son necesarios para comprender propiedades como la conductividad térmica en la dirección de apilamiento en TMDCs. Debido a que los mecanismos de decaimiento de los modos acústicos son una propiedad poco conocida de los sistemas de estado sólido, profundizar el estudio de esta clase de sistemas por medio de esta técnica presenta un gran atractivo. Particularmente, la realización de

experimentos en función de la temperatura podría brindar mayor información sobre la naturaleza de los mecanismos implicados en el amortiguamiento de los fonones.

Finalmente, se realizaron experimentos de pump-probe en muestras depositadas, lo que permitió estudiar los efectos de adhesión al sustrato. El modelado por medio de un potencial elástico y un coeficiente de disipación viscosa permitió caracterizar la transmisión de fonones hacia el sustrato en todas las muestras analizadas. Estos parámetros, dominan la dinámica de los fonones en las muestras depositadas y determinan la extracción del calor en los dispositivos electrónicos basados en esta clase de sistemas.

En conclusión, a lo largo de este trabajo se estudió la dinámica de los modos vibracionales en dos sistemas semiconductores distintos. En primer lugar nos preguntamos si era posible maximizar las interacciones entre la luz y las vibraciones, por lo que diseñamos y caracterizamos una guía de onda optoacústica. Debido a que los procesos de interacción entre la luz y el sonido están mediados por estados electrónicos, en un segundo paso nos centramos en el análisis de la eficiencia en la generación de vibraciones al sintonizar la energía de excitación óptica con dichos estados. Por medio de estos experimentos se logró amplificar la intensidad de los modos vibracionales accesibles llegando incluso a observar efectos de saturación. Por último, analizamos los modos vibracionales desde el espacio temporal, logrando acceder a propiedades como la vida media de los modos y explicar los mecanismos físicos subyacentes que rigen el decaimiento de los fonones en sistemas semiconductores. Las distintas propiedades estudiadas fueron analizadas en función de la dimensionalidad del sistema, desde el sólido macroscópico hasta el límite bidimensional. El modelado de estas propiedades se realizó mediante el desarrollo de un mecanismo de cálculo robusto, capaz de describir la dinámica de los modos vibracionales presentes en los distintos sistemas semiconductores estudiados, sin importar sus dimensiones ni el número de materiales presentes en la estructura.

Apéndice A

Cálculo de los tensores Raman para fonones acústicos

La forma del tensor Raman define reglas de selección, que indican en que condiciones geométricas la sección eficaz diferencial es no nula. Si bien la determinación de los elementos de los tensores Raman es difícil, pueden utilizarse argumentos de teoría de grupos y simetría que nos proveen información respecto a qué elementos son nulos [120, 172].

Los tensores Raman correspondientes al potencial de deformación para los fonones acústicos pueden escribirse de la forma [120]

$$\mathcal{R}_{ij} = \sum_{kl} s_k q_l p_{ijkl}, \quad (\text{A.1})$$

donde s_k es el k -ésimo elemento del versor de polarización \hat{s} del modo acústico, q_l el l -ésimo elemento del versor \hat{q} de la dirección de propagación y $\mathcal{P} = (p_{ijkl})$ es el tensor de cuarto orden denominado “tensor fotoelástico”, que relaciona el cambio en la susceptibilidad eléctrica con la tensión elástica. Para superredes, cuyo grupo puntual es D_{2d} , este tensor puede ser escrito en función de sus componentes independientes de la forma [121, 172]

$$\mathcal{P}_{D_{2d}} = \begin{pmatrix} p_{1111} & p_{1122} & p_{1133} & 0 & 0 & 0 \\ p_{2211} & p_{1111} & p_{1133} & 0 & 0 & 0 \\ p_{3311} & p_{3311} & p_{3333} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & p_{1313} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & p_{1313} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & p_{1212} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.2})$$

Este tensor pertenece a la clase denominada “*tipo A*” [121], cuyas componentes cumplen

la condición

$$p_{ijkl} = p_{jikl} = p_{ijlk} = p_{jilk}. \quad (\text{A.3})$$

Utilizando la ecuación (A.1), el tensor fotoelástico (A.2) y la condición (A.3) es posible obtener los tensores Raman correspondientes a las distintas configuraciones utilizadas. A continuación, se presentan los tensores utilizados para las distintas configuraciones experimentales utilizadas.

Experimentos de dispersión hacia el frente en el plano de la superred.

En este caso, los tensores Raman utilizados son aquellos que describen fonones propagándose en las direcciones \hat{x}' y \hat{z} , ya que la apertura numérica de los objetivos de incidencia y colección permiten una pequeña componente del vector de onda en estas direcciones. Para fonones propagándose en la dirección \hat{x}' los tensores Raman son:

$$\mathcal{R}_{x'}^{x'} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} p_{1111} + p_{1122} & 2p_{1212} & 0 \\ 2p_{1212} & p_{1122} + p_{1111} & 0 \\ 0 & 0 & 2p_{1133} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.4})$$

$$\mathcal{R}_{y'}^{x'} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} p_{1111} - p_{1122} & 0 & 0 \\ 0 & p_{1122} - p_{1111} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

y

$$\mathcal{R}_z^{x'} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & p_{1313} \\ 0 & 0 & p_{1313} \\ p_{1313} & p_{1313} & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.6})$$

donde el superíndice indica la dirección de propagación del fonón y el subíndice su dirección de polarización. De la contracción del primero de estos tensores con la polarización de la luz incidente y colectada [ecuación (1.14), sección §1.2.2], se obtiene que en las geometrías $y'(x', x')y'$ y $y'(z, z)y'$ es posible acceder a modos acústicos con desplazamiento en dirección \hat{x}' . De la contracción del último de estos tensores, en cambio, se obtiene que en las geometrías $y'(x', z)y'$ y $y'(z, x')y'$ se accede a modos con desplazamiento en \hat{z} .

Los tensores Raman para fonones con vector de onda en la dirección \hat{z} son:

$$\mathcal{R}_{x'}^z = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & p_{1313} \\ 0 & 0 & p_{1313} \\ p_{1313} & p_{1313} & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.7})$$

$$\mathcal{R}_{y'}^z = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & p_{1313} \\ 0 & 0 & -p_{1313} \\ p_{1313} & -p_{1313} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

y

$$\mathcal{R}_z^z = \begin{pmatrix} p_{1133} & 0 & 0 \\ 0 & p_{1133} & 0 \\ 0 & 0 & p_{3333} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.9})$$

El primero de estos tensores permite la observación de modos con desplazamiento acústico en \hat{x}' para las configuraciones $y'(x', z)y'$ y $y'(z, x')y'$, mientras que el último permite la observación de modos con polarización en \hat{z} para $y'(x', x')y'$ y $y'(z, z)y'$.

La tabla 2.4 de la sección §2.3.2 resume estos resultados.

Experimentos de retrodispersión en el plano de la superred. En este caso, el vector de onda transferido a la red se encuentra principalmente en la dirección \hat{y}' , por lo que es necesario utilizar los tensores Raman para fonones propagándose en esta dirección. Estos son:

$$\mathcal{R}_{x'}^{y'} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} p_{1111} - p_{1122} & 0 & 0 \\ 0 & p_{1122} - p_{1111} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.10})$$

$$\mathcal{R}_{y'}^{y'} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} p_{1111} + p_{1122} & -2p_{1212} & 0 \\ -2p_{1212} & p_{1111} + p_{1122} & 0 \\ 0 & 0 & 2p_{1133} \end{pmatrix} \quad (\text{A.11})$$

y

$$\mathcal{R}_z^{y'} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & p_{1313} \\ 0 & 0 & -p_{1313} \\ p_{1313} & -p_{1313} & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.12})$$

El tensor $\mathcal{R}_{y'}^{y'}$ permite la observación de modos acústicos con polarización en y' para las configuraciones $y'(x', x')y'$ y $y'(z, z)y'$. Los demás tensores, en cambio, no contribuyen a la dispersión Raman en esta geometría.

Al igual que en el caso anterior, la apertura numérica del objetivo relaja las reglas de selección permitiendo el acceso a modos que, si bien poseen momento principalmente en \hat{y}' , poseen también una pequeña componente en dirección \hat{x}' y \hat{z} . Por esta razón, deben también considerarse los seis tensores presentados para la geometría de dispersión hacia el frente en el plano de la superred. Todos estos tensores describen los modos accesibles y observados experimentalmente.

Experimentos en geometría de dispersión a 90°. Como se observan en los esquemas de los paneles a) de las figuras 2.13 y 2.14 de la sección §2.3.2, en las confi-

Tabla A.1: proporcionalidad de la sección eficaz Raman calculada para experimentos de dispersión a 90° en el plano, para los tensores Raman derivados del tensor fotoelástico correspondiente a la simetría puntual D_{2d} . Los modos se encuentran nombrados por la dirección de propagación seguida de su polarización. LA y TA representa, en este caso, la frecuencia que poseen los modos, es decir, TA significa que el modo posee la frecuencia de un modo transversal acústico en centro de zona.

Configuración	$x' - x'$ (TA)	$x' - y'$ (TA)	$x' - z$ (LA)	$z - y'$ (TA)	$z - z$ (LA)
$x'(y', x')y'$	-	$ p_{1111} ^2$	-	-	-
$x'(y', z)y'$	-	-	-	$2 p_{1313} ^2$	-
$x'(z, x')y'$	-	-	$2 p_{1313} ^2$	-	-
$x'(z, z)y'$	$ p_{1133} ^2$	-	-	-	$ p_{3333} ^2$
Configuración	$y' - x'$ (TA)	$y' - y'$ (TA)	$y' - z$ (LA)		
$x'(y', x')y'$	$ p_{1111} - p_{1122} ^2$	-	-		
$x'(y', z)y'$	-	-	$2 p_{1313} ^2$		
$x'(z, x')y'$	-	-	-		
$x'(z, z)y'$	-	$ p_{1313} ^2$	-		

guras de dispersión a 90° existe un vector de onda transferido que se encuentra en la dirección \hat{x} , en el primer caso, y $\hat{y}' + \hat{z}$ en el segundo. En ambos casos, la apertura numérica de las lentes permite considerar modos con una pequeña componente en el plano perpendicular al de incidencia o al de colección. Por esta razón es posible acceder a modos con vector de onda en todas las direcciones, lo que implica la utilización de los nueve tensores Raman presentados en esta sección.

A modo de ejemplo, la tabla A.1 presenta la proporcionalidad de la sección eficaz Raman calculada para la dispersión a 90° en el plano derivada a través de los tensores Raman presentados. En la tabla, LA y TA representan, en este caso, la frecuencia a la cual espera observarse el modo, es decir, la frecuencia de un TA o LA en centro de zona. Los resultados experimentales [panel b) de la figura 2.13 de la sección §2.3.2] sugieren que, para cada esquema de polarización del haz incidente y colectado, deberían existir modos con ambas frecuencias, es decir, TA y LA. Sin embargo, no es lo que se observa en dicha tabla, ya que, por ejemplo, para el esquema $x'(y', x')y'$ los tensores Raman solo predicen modos de frecuencia TA, uno de ellos con polarización y vector de onda en x' ($x' - x'$) y otro con propagación en y' y polarización en x' ($y' - x'$).

Para los experimentos en geometría de dispersión a 90° fuera del plano sucede de manera análoga, por lo que se concluyó que el grupo de simetría puntual D_{2d} no predice el acceso a todos los modos observados experimentalmente. A lo largo de este trabajo se propuso cambiar el tensor fotoelástico D_{2d} por el correspondiente al grupo de simetría C_s , al igual que lo realizado en la referencia [68]. En este caso, la justificación se encuentra en suponer que los modos de Brillouin generados, con longitudes de onda muy superiores a d_{SL} , son capaces de modificar la estructura de la superred.

El tensor fotoelástico de la simetría puntual C_s es [121, 172]

$$\mathcal{P}_{C_s} = \begin{pmatrix} p_{1111} & p_{1122} & p_{1133} & 0 & p_{1131} & 0 \\ p_{2211} & p_{2222} & p_{2233} & 0 & p_{2231} & 0 \\ p_{3311} & p_{3322} & p_{3333} & 0 & p_{3331} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & p_{2323} & 0 & p_{2312} \\ p_{3111} & p_{3122} & p_{3133} & 0 & p_{3131} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & p_{1223} & 0 & p_{1212} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.13})$$

Como puede observarse, este tensor posee una mayor cantidad de elementos no nulos respecto al tensor correspondiente a la simetría D_{2d} . No nos extenderemos en la presentación de los nueve tensores Raman relativos a esta simetría, sino que bastará con notar que los tensores Raman obtenidos poseen todos sus elementos no nulos. Por esta razón, estos tensores Raman predicen todos los modos observados experimentalmente en estas geometrías.

Apéndice B

Ecuaciones de balance para las transiciones $e1lh1$ y $e2hh2$

De manera análoga a lo realizado para la transición $e1hh1$, en esta sección se presentan las ecuaciones de tasas de emisión y absorción para las transiciones electrónicas restantes.

Transición $e1lh1$. En este caso el sistema posee tres niveles, como se esquematiza en el panel b) de la figura 2.30 de la sección §2.4.3. La absorción o emisión estimulada se encuentra presente solo en los estados $e1$ y $lh1$, ya que suponemos que el estado $hh1$ solo interviene aportando electrones a la banda $lh1$ cuando esta comienza a vaciarse y recibiendo los electrones que se desexcitan de la banda $e1$.

El número de electrones implicados es $2N_a$, correspondientes a los que ocupan las bandas $hh1$ y $lh1$. Al igual que para la transición $e1hh1$, en la banda de conducción existen N_a estados disponibles del estado electrónico $e1$. Para todo tiempo, entonces, se debe cumplir que

$$N_{e1} + N_{hh1} + N_{lh1} = 2N_a . \quad (\text{B.1})$$

Además del efecto del láser, el decaimiento de los electrones excitados en la banda $e1$ puede ocurrir hacia la banda $hh1$ o $lh1$. En el cálculo presentado en el panel e) de la figura 2.30 se supuso que los tiempos de decaimiento, en ambos casos, eran de 200 ps, muy superiores a la dinámica de excitación del sistema por medio del pulso pump. El balance de portadores en el estado $e1$ es, entonces,

$$\begin{aligned} \frac{1}{N_a} \frac{dN_{e1}}{dt} = & -\frac{N_{e1}}{N_a} \frac{N_a - N_{lh1}}{N_a} \frac{1}{\tau_{e1lh1}} - \frac{N_{e1}}{N_a} \frac{N_a - N_{hh1}}{N_a} \frac{1}{\tau_{e1hh1}} \\ & + w \left(\frac{N_{lh1}}{N_a} \frac{N_a - N_{e1}}{N_a} - \frac{N_e}{N_a} \frac{N_a - N_{lh1}}{N_a} \right) , \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

donde el término proporcional a w incluye los efectos del pulso de pump.

El estado $hh1$, en cambio no se ve afectado de forma directa por la presencia del

pulso pump, y es poblado por el decaimiento de los electrones desde el estado $e1$ y despoblado por los electrones que decaen hacia los estados vacíos del nivel $lh1$. Esta transición es rápida y en el cálculo de la figura 2.30 se utilizaron tiempos de decaimiento de 2 ps.

$$\frac{1}{N_a} \frac{dN_{hh1}}{dt} = \frac{N_{e1}}{N_a} \frac{N_a - N_{hh1}}{N_a} \frac{1}{\tau_{e1hh1}} - \frac{N_{hh1}}{N_a} \frac{N_a - N_{lh1}}{N_a} \frac{1}{\tau_{hh1lh1}}. \quad (\text{B.3})$$

Finalmente, la población del estado $lh1$ se ve influida por el decaimiento de los electrones desde los estados $e1$ y $hh1$, por lo que el balance de portadores resulta

$$\begin{aligned} \frac{1}{N_a} \frac{dN_{lh1}}{dt} = & \frac{N_{hh1}}{N_a} \frac{N_a - N_{lh1}}{N_a} \frac{1}{\tau_{hh1lh1}} + \frac{N_{e1}}{N_a} \frac{N_a - N_{lh1}}{N_a} \frac{1}{\tau_{e1lh1}} \\ & - w \left(\frac{N_{lh1}}{N_a} \frac{N_a - N_{e1}}{N_a} - \frac{N_e}{N_a} \frac{N_a - N_{lh1}}{N_a} \right), \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

donde el término proporcional a w representa la influencia del láser.

Transición $e2hh2$. El panel c) de la figura 2.30 de la sección §2.4.3 presenta un esquema del sistema analizado. Para simplificar el cálculo, los niveles $hh1$ y $lh1$ se unificaron en un único nivel $h1$ con $2N_a$ estados disponibles, por lo que el sistema posee cuatro niveles. La acción del pulso láser solo permite la absorción o emisión estimulada entre los estados $e2$ y $hh2$. En el cálculo, se supuso que todas las transiciones consideradas dentro de la banda de conducción o dentro de la banda de valencia poseen tiempos de decaimiento cortos, particularmente de 2 ps, mientras que aquellas transiciones desde estados dentro de la banda de conducción a estados dentro de la banda de valencia se consideraron más lentas, de 200 ps. De este modo, los estados intermedios entre el $e1$ y $lh1$ $hh2$ solo intervienen aportando estados vacíos disponibles en el primer caso, y electrones, en el segundo.

Considerando los electrones de la banda $h1$ y $hh2$ habrá, en este caso, $3N_a$ electrones implicados en esta resonancia, por lo que para todo tiempo debe cumplirse que

$$N_{e2} + N_{e1} + N_{h1} + N_{hh2} = 3N_a. \quad (\text{B.5})$$

Por cada estado habrá una ecuación de balance, donde solo en la correspondiente al estado $e1$ y al $hh2$ se verá la influencia directa del pulso pump.

Para el estado $e2$ la ecuación de balance es,

$$\begin{aligned} \frac{1}{N_a} \frac{dN_{e2}}{dt} = & - \frac{N_{e2}}{N_a} \frac{N_a - N_{hh2}}{N_a} \frac{1}{\tau_{e2hh2}} - \frac{N_{e2}}{N_a} \frac{2N_a - N_{h1}}{2N_a} \frac{1}{\tau_{e2h1}} \\ & - \frac{N_{e2}}{N_a} \frac{N_a - N_{e1}}{N_a} \frac{1}{\tau_{e2e1}} + w \left(\frac{N_{hh2}}{N_a} \frac{N_a - N_{e2}}{N_a} - \frac{N_{e2}}{N_a} \frac{N_a - N_{hh2}}{N_a} \right), \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

donde el término proporcional a w incluye la absorción y emisión estimulada debido al

pulso pump. Para el estado $e1$ es

$$\frac{1}{N_a} \frac{dN_{e1}}{dt} = \frac{N_{e2}}{N_a} \frac{N_a - N_{e1}}{N_a} \frac{1}{\tau_{e2e1}} - \frac{N_{e1}}{N_a} \frac{2N_a - N_{h1}}{2N_a} \frac{1}{e1h1} - \frac{N_{e1}}{N_a} \frac{N_a - N_{hh2}}{N_a} \frac{1}{\tau_{e1hh2}}, \quad (\text{B.7})$$

y para el $h1$

$$\frac{1}{N_a} \frac{dN_{h1}}{dt} = \frac{N_{e2}}{N_a} \frac{2N_a - N_{h1}}{2N_a} \frac{1}{\tau_{e2h1}} + \frac{N_{e1}}{N_a} \frac{2N_a - N_{h1}}{2N_a} \frac{1}{\tau_{e1h1}} - \frac{N_{h1}}{2N_a} \frac{N_a - N_{hh2}}{N_a} \frac{1}{\tau_{h1hh2}}. \quad (\text{B.8})$$

En estas dos últimas ecuaciones, los términos positivos representan a los electrones provenientes desde estados superiores y, los negativos, el decaimiento desde estos estados hacia estados de menor energía.

Finalmente, la banda $hh2$ recibe electrones desde todos los estados superiores, incluyendo la emisión estimulada desde el estado $e2$, y pierde electrones por absorción. Estos últimos dos efectos se encuentran en el término proporcional a w . La ecuación de balance de este estado es

$$\begin{aligned} \frac{1}{N_a} \frac{dN_{hh2}}{dt} = & \frac{N_{e2}}{N_a} \frac{N_a - N_{hh2}}{N_a} \frac{1}{\tau_{e2hh2}} + \frac{N_{e1}}{N_a} \frac{N_a - N_{h1}}{N_a} \frac{1}{\tau_{e1hh2}} \\ & + \frac{N_{h1}}{2N_a} \frac{N_a - N_{hh2}}{N_a} \frac{1}{\tau_{h1hh2}} - w \left(\frac{N_{hh2}}{N_a} \frac{N_a - N_{e2}}{N_a} - \frac{N_{e2}}{N_a} \frac{N_a - N_{hh2}}{N_a} \right). \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Apéndice C

Normalización de los espectros Raman y factor de mejora

Si bien todos los espectros presentados en el texto principal fueron normalizados por el tiempo de adquisición y la intensidad del haz incidente, en el caso de los experimentos realizados en las muestras de MoSe₂ es necesario realizar el proceso de normalización con mayor precaución, ya que en los experimentos de Raman resonante se intenta comparar mediciones realizadas a longitudes de onda muy distintas. Por otro lado, cuando se realizan mediciones en torno a transiciones electrónicas, existe luz proveniente de la recombinación de los pares electrón-hueco generados que introducen un fondo continuo en los espectros sobre el cual se encuentran montados los modos accesibles a la dispersión Raman. Por esta razón, es necesario descontar la línea de base, lo cual se llevó a cabo por medio del uso de herramientas informáticas estándar.

En el caso de las muestras de MoSe₂, existe en los espectros una señal intensa proveniente del sustrato de silicio y que se corresponde con su fonón LO que se encuentra centrado a 522 cm⁻¹. Dado que la intensidad de este fonón es bien conocida, el procedimiento realizado para la normalización consiste en dividir estos espectros por la intensidad integrada del modo del silicio y, luego, por la intensidad de este modo en función de la energía del láser. La intensidad del fonón del silicio en función de la longitud de onda a la cual se realiza el experimento se obtuvo de la referencia [222]. La dispersión Raman, al igual que la intensidad de la dispersión de Rayleigh es proporcional a $1/\lambda_{op}^4$, donde λ_{op} es la longitud de onda a la cual se produce la dispersión. Esta dependencia debe ser considerada multiplicando los espectros por λ_{op}^4 independizando los espectros de estos efectos que enmascara los efectos de acoplamiento electrón-fonón. Esta dependencia también se encuentra considerada en la intensidad del fonón del silicio presente en la referencia [222].

Finalmente, las muestras están depositadas sobre sustratos cuya estructura de SiO₂/Si produce interferencias ópticas que tienen un fuerte impacto en las intensidades

Raman medidas. De este modo, las intensidades Raman del Si y el MoSe₂ son proporcionales a un factor de mejora (*enhancement factor*) debido a dicha interferencia óptica que, en el caso del MoSe₂ se encuentra dado por [74, 213, 223]

$$I_{MoSe_2} = \int_0^d |E_{in}(z)E_{sc}(z)|^2 dz , \quad (C.1)$$

donde $E_{in}(z)$ y $E_{sc}(z)$ son la amplitud del campo eléctrico incidente y dispersado en el MoSe₂, respectivamente, y d es el espesor total de la muestra de MoSe₂. Como puede observarse, existen grandes similitudes entre esta expresión y la obtenida para el cálculo de la intensidad Raman en el capítulo 1. En este contexto, se denomina a esta integral “factor de mejora” ya que incluye la modificación de los campos eléctricos en la muestra debido a la estructura del sustrato. Para el silicio, este factor es [74, 213]

$$I_{Si} = \int_0^\infty |F_{in}(z)F_{sc}(z)|^2 dz , \quad (C.2)$$

donde $F_{in}(z)$ y $F_{sc}(z)$ son la amplitud del campo eléctrico incidente y dispersado en el Si, respectivamente. Para el cálculo de ambos factores es importante tener en cuenta la dependencia con la longitud de onda del índice de refracción complejo de cada material. En el experimento, la longitud de onda incidente está dada por el láser y la energía del fonón, al cual se accede en el proceso Raman, define la longitud de onda del haz dispersado. Para corregir los datos, se multiplican los espectros Raman por la relación I_{Si}/I_{MoSe_2} [74, 213] luego de realizar la normalización descrita previamente. De este modo, se independiza la intensidad de los modos accesibles del efecto correspondiente a la estructura del sustrato.

La expresión (C.2) se calcula teniendo en cuenta el problema “unidimensional”, donde el sustrato de Si se trata como un medio semiinfinito. Sin embargo, en la región IR, donde la absorción de Si es muy pequeña, esta expresión sobreestima el factor correspondiente al silicio, ya que, cuando se utiliza un objetivo de microscopio la propia divergencia del haz hace que los campos no puedan ser aproximados a unidimensionales. Por esta razón, en este trabajo se propuso reemplazar el límite en la integral utilizando la profundidad de foco Δf en aquellos casos donde la profundidad de penetración δ_p fuera $\delta_p > \Delta f/2$. La profundidad de foco Δf se define como la distancia entre los puntos a cada lado de la cintura del haz donde la irradiancia del haz cae a la mitad de su valor [251]. Según la referencia [251], la profundidad de foco está dada por

$$\Delta f = \frac{\pi n (2w_0)^2}{2\lambda_{op}} , \quad (C.3)$$

donde w_0 es el radio del haz en la cintura (radio del haz en el punto focal) y n es el índice de refracción del material en el que se calcula la profundidad de foco.

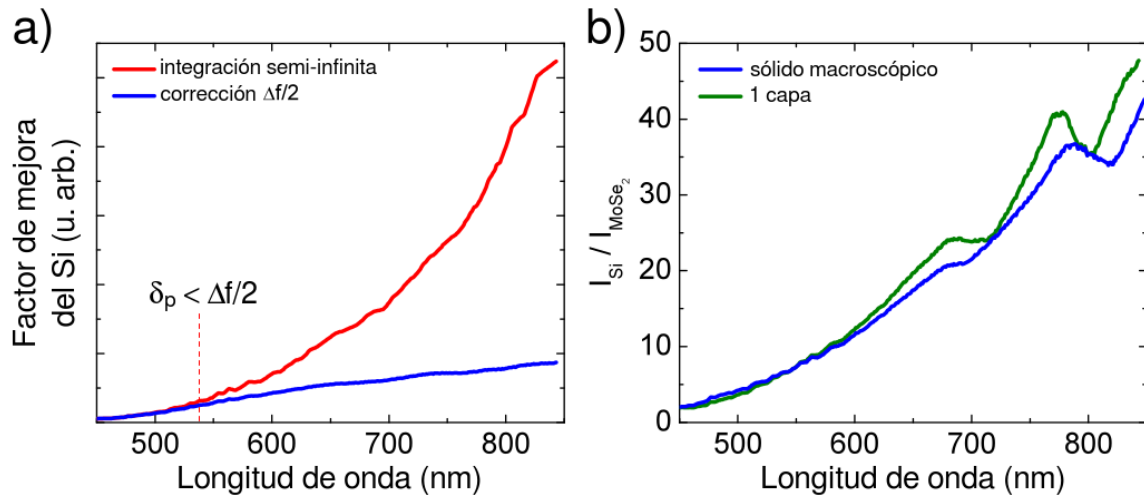


Figura C.1: a) Factor de mejora para la señal Raman del Si (I_{Si}) como función de la longitud de onda para la integración semiinfinita y para la corrección $\Delta f/2$. Cuando la profundidad de penetración es menor que $\Delta f/2$ (400 a 550 nm), el factor I_{Si} es aproximadamente el mismo para ambos casos. b) Relación I_{Si}/I_{MoSe_2} para una capa y para el sólido macroscópico de MoSe₂.

La figura C.1a muestra la comparación entre la integración semiinfinita y la corrección propuesta para la intensidad Raman del silicio, como función de la longitud de onda, en el caso en que la muestra depositada se corresponde con 1L-MoSe₂. Para el cálculo se tuvo en cuenta la energía del fonón del silicio. El índice de refracción complejo del Si y del SiO₂, en función de la longitud de onda, se tomaron de las referencias [252] y [253], respectivamente, y el índice de refracción para 1L-MoSe₂, de la referencia [196]. La Figura C.1b muestra el cociente del factor de mejora del Si y del MoSe₂, en función de la longitud de onda, para 1L-MoSe₂ y un MoSe₂ como sólido macroscópico, suponiendo un fonón de 290 cm⁻¹. El índice de refracción del sólido macroscópico se tomó de la referencia [197]. Como puede observarse, los factores de mejora para 1L-MoSe₂ y para el sólido macroscópico son similares, por lo que para los cálculos en las muestras multicapa se utilizó el índice de refracción de 1L-MoSe₂.

Bibliografía

- [1] Maldovan, M. Sound and heat revolutions in phononics. *Nature*, **503**, 209, 2013. [xi](#), [xi](#), [xi](#), [xii](#), [xii](#), [xiv](#), [xiv](#)
- [2] Kushwaha, M. S., Halevi, P., Dobrzynski, L., Djafari-Rouhani, B. Acoustic band structure of periodic elastic composites. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2022–2025, Sep 1993. [xi](#)
- [3] Sigalas, M., Economou, E. Band structure of elastic waves in two dimensional systems. *Solid State Communications*, **86** (3), 141 – 143, 1993. [xi](#)
- [4] Safavi-Naeini, A. H., Thourhout, D. V., Baets, R., Laer, R. V. Controlling phonons and photons at the wavelength scale: integrated photonics meets integrated phononics. *Optica*, **6** (2), 213–232, Feb 2019. [xi](#), [xi](#), [xii](#), [xii](#), [70](#)
- [5] Cahill, D. G., Braun, P. V., Chen, G., Clarke, D. R., Fan, S., Goodson, K. E., *et al.* Nanoscale thermal transport. ii. 2003–2012. *Applied Physics Reviews*, **1** (1), 011305, 2014. [xii](#), [xii](#), [xii](#), [xiv](#), [xiv](#)
- [6] Volz, S., Ordonez-Miranda, J., Shchepetov, A., Prunnila, M., Ahopelto, J., Pezeril, T., *et al.* Nanophononics: state of the art and perspectives. *The European Physical Journal B*, **89** (1), 15, Jan 2016. [xi](#), [xii](#), [xii](#), [xii](#), [xii](#), [xii](#)
- [7] Yu, P., Cardona, M. Fundamental Semiconductors. Physics and Material Properties. Springer, 1996. [xi](#), [xi](#), [xiii](#), [xiii](#), [2](#), [6](#), [8](#), [9](#), [10](#), [11](#), [13](#), [14](#), [15](#), [16](#), [17](#), [18](#), [27](#), [39](#), [41](#), [42](#), [43](#), [45](#), [49](#), [52](#), [53](#), [57](#), [58](#), [59](#), [78](#), [97](#)
- [8] Rocke, C., Zimmermann, S., Wixforth, A., Kotthaus, J. P., Böhm, G., Weimann, G. Acoustically driven storage of light in a quantum well. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4099–4102, May 1997. [xii](#)
- [9] Lin, K.-H., Chern, G.-W., Huang, Y.-K., Sun, C.-K. Terahertz electron distribution modulation in piezoelectric $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{NGaN}$ multiple quantum wells using coherent acoustic nanowaves. *Phys. Rev. B*, **70**, 073307, Aug 2004.

- [10] Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, J. N., Andras Coleman, Strano, M. S. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, **7**, 699, Nov 2012. [xiii](#), [4](#), [5](#), [102](#), [104](#), [106](#)
- [11] Wang, Q., Ge, S., Li, X., Qiu, J., Ji, Y., Feng, J., *et al.* Valley carrier dynamics in monolayer molybdenum disulfide from helicity-resolved ultrafast pump-probe spectroscopy. *ACS Nano*, **7** (12), 11087–11093, 2013. [xii](#), [101](#)
- [12] Chen, W., Maris, H. J., Wasilewski, Z. R., Tamura, S.-I. Attenuation and velocity of 56 GHz longitudinal phonons in gallium arsenide from 50 to 300 K. *Philosophical Magazine B*, **70** (3), 687–698, 1994. [xii](#)
- [13] Capinski, W. S., Maris, H. J., Ruf, T., Cardona, M., Ploog, K., Katzer, D. S. Thermal-conductivity measurements of GaAs/AlAs superlattices using a picosecond optical pump-and-probe technique. *Phys. Rev. B*, **59**, 8105–8113, Mar 1999.
- [14] Daly, B. C., Maris, H. J., Imamura, K., Tamura, S. Molecular dynamics calculation of the thermal conductivity of superlattices. *Phys. Rev. B*, **66**, 024301, Jun 2002.
- [15] Peng, B., Zhang, H., Shao, H., Xu, Y., Zhang, X., Zhu, H. Thermal conductivity of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WS₂: interplay of mass effect, interatomic bonding and anharmonicity. *RSC Adv.*, **6**, 5767–5773, 2016. [xii](#), [xiv](#), [4](#), [144](#), [148](#), [153](#)
- [16] Nanophononics: Phonon engineering in nanostructures and nanodevices. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **5** (7), 2005. [xii](#), [xii](#), [xii](#)
- [17] Fainstein, A., Jusserand, B. Novel materials and techniques. En: M. Cardona, R. Merlin (eds.) Topics in Applied Physics. Light Scattering in Solids IX, tomo 108, 1^a ed^{ón}. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 2007. [xii](#), [xii](#), [xiii](#), [xiv](#), [2](#), [16](#), [39](#)
- [18] Poulton, C. G., Pant, R., Eggleton, B. J. Acoustic confinement and stimulated brillouin scattering in integrated optical waveguides. *J. Opt. Soc. Am. B*, **30** (10), 2657–2664, Oct 2013. [xii](#)
- [19] Harman, T., Taylor, P., Walsh, M., LaForge, B. Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices. *science*, **297** (5590), 2229–2232, 2002. [xii](#)
- [20] B. Li, L. W., Casati, G. Thermal diode: Rectification of heat flux. *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 184301, 2004. [xii](#)

- [21] Liang, B., Guo, X., Tu, J., Zhang, D., Cheng, J. An acoustic rectifier. *Nature materials*, **9** (12), 989, 2010. [xii](#)
- [22] Li, B. Acoustics: Now you hear me, now you don't. *Nature materials*, **9** (12), 962, 2010. [xii](#)
- [23] Ben-Abdallah, P., Biehs, S.-A. Near-field thermal transistor. *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 044301, Jan 2014. [xii](#)
- [24] Wang, L., Li, B. Thermal logic gates: Computation with phonons. *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 177208, Oct 2007. [xii](#)
- [25] Lin, K.-H., Lai, C.-M., Pan, C.-C., Chyi, J.-I., Shi, J.-W., Sun, S.-Z., *et al.* Spatial manipulation of nanoacoustic waves with nanoscale spot sizes. *Nature Nanotechnology*, **2**, 704, 2007. [xii](#)
- [26] Lin, K.-H., Yu, C.-T., Sun, S.-Z., Chen, H.-P., Pan, C.-C., Chyi, J.-I., *et al.* Two-dimensional nanoultrasonic imaging by using acoustic nanowaves. *Applied Physics Letters*, **89** (4), 043106, 2006. [xii](#)
- [27] Akimov, A. V., Scherbakov, A. V., Yakovlev, D. R., Foxon, C. T., Bayer, M. Ultrafast band-gap shift induced by a strain pulse in semiconductor heterostructures. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 037401, Jul 2006. [xii](#)
- [28] Rocke, C., Zimmermann, S., Wixforth, A., Kotthaus, J., Böhm, G., Weimann, G. Acoustically driven storage of light in a quantum well. *Physical Review Letters*, **78** (21), 4099, 1997. [xii](#), [xii](#)
- [29] Fainstein, A., Lanzillotti-Kimura, N. D., Jusserand, B., Perrin, B. Strong optical-mechanical coupling in a vertical gaas/alas microcavity for subterahertz phonons and near-infrared light. *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 037403, Jan 2013. [39](#)
- [30] Trigo, M., Bruchhausen, A., Fainstein, A., Jusserand, B., Thierry-Mieg, V. Confinement of acoustical vibrations in a semiconductor planar phonon cavity. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 227402, Nov 2002. [xii](#), [3](#)
- [31] Xiao, D., Liu, G.-B., Feng, W., Xu, X., Yao, W. Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS₂ and other group-vi dichalcogenides. *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 196802, May 2012. [xiii](#), [xiii](#), [xiv](#), [5](#), [106](#)
- [32] Xu, X., Yao, W., Xiao, D., Heinz, T. F. Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides. *Phys. Rev. Lett.*, **10**, April 2014. [xiii](#), [xiii](#), [xiv](#), [5](#), [106](#)
- [33] Faist, J., Capasso, F., Sivco, D. L., Sirtori, C., Hutchinson, A. L., Cho, A. Y. Quantum cascade laser. *Science*, **264** (5158), 553–556, 1994. [xiii](#), [xiii](#), [xiii](#), [3](#)

- [34] Jusserand, B., Cardona, M. Superlattices and other microstructures. En: M. Cardona, G. Güntherodt (eds.) Topics in Applied Physics. Light Scattering in Solids V, tomo 5, 1^a ed^{ón}. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 1989. [xiii](#), [xiv](#), [2](#), [6](#), [16](#), [18](#), [39](#), [49](#), [52](#), [55](#), [56](#), [57](#), [59](#), [62](#)
- [35] G. Björk, Y. Y., Heitmann, H. Spontaneous emission control in semiconductor microcavities. 1^a ed^{ón}. New York and London: Plenum Press, 1995. [xiii](#), [2](#)
- [36] Lanzillotti-Kimura, N. D., Fainstein, A., Balseiro, C. A., Jusserand, B. Phonon engineering with acoustic nanocavities: Theoretical considerations on phonon molecules, band structures, and acoustic Bloch oscillations. *Phys. Rev. B*, **75**, 024301, Jan 2007. [xiii](#), [3](#)
- [37] Trigo, M., Eckhause, T. A., Reason, M., Goldman, R. S., Merlin, R. Observation of surface-avoiding waves: A new class of extended states in periodic media. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 124301, Sep 2006. [xiii](#), [3](#)
- [38] Lochmann, A., Stock, E., Schulz, O., Hopfer, F., Bimberg, D., Haisler, V. A., *et al.* Electrically driven single quantum dot polarised single photon emitter. *Electronics Letters*, **42** (13), 774–775, June 2006. [xiii](#), [3](#)
- [39] Koblmüller, G., Mayer, B., Stettner, T., Abstreiter, G., Finley, J. J. GaAs–AlGaAs core–shell nanowire lasers on silicon: invited review. *Semiconductor Science and Technology*, **32** (5), 053001, apr 2017. [xiii](#), [3](#)
- [40] Iga, K. Vertical-cavity surface-emitting laser: Its conception and evolution. *Japanese Journal of Applied Physics*, **47** (1), 1–10, jan 2008. [xiii](#), [3](#)
- [41] Slusher, R., Weisbuch, C. Optical microcavities in condensed matter systems. *Solid State Communications*, **92** (1), 149 – 158, 1994.
- [42] Skolnick, M. S., Fisher, T. A., Whittaker, D. M. TOPICAL REVIEW: Strong coupling phenomena in quantum microcavity structures. *Semiconductor Science Technology*, **13**, 645–669, jul. 1998. [xiii](#), [3](#)
- [43] Williams, B. S. Terahertz quantum-cascade lasers. *Nature Photonics*, **1**, 517, 2007. [xiii](#), [xiv](#), [xiv](#), [3](#)
- [44] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, **306** (5696), 666–669, 2004. [xiii](#)
- [45] Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J., Heinz, T. F. Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 136805, Sep 2010. [xiii](#), [4](#), [5](#), [102](#), [104](#)

- [46] Wang, G., Chernikov, A., Glazov, M. M., Heinz, T. F., Marie, X., Amand, T., *et al.* Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides. *Rev. Mod. Phys.*, **90**, 021001, Apr 2018. [10](#)
- [47] Splendiani, A., Sun, L., Zhang, Y., Li, T., Kim, J., Chim, C.-Y., *et al.* Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂. *Nano Letters*, **10** (4), 1271–1275, 2010. [5](#), [104](#)
- [48] Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J., Giacometti, V., Kis, A. Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotechnology*, **6**, 147, 2011. [xiv](#), [5](#)
- [49] Yin, Z., Li, H., Li, H., Jiang, L., Shi, Y., Sun, Y., *et al.* Single-layer MoS₂ phototransistors. *ACS Nano*, **6** (1), 74–80, 2012. [xiii](#), [5](#)
- [50] Larentis, S., Fallahazad, B., Tutuc, E. Field-effect transistors and intrinsic mobility in ultra-thin MoSe₂ layers. *Applied Physics Letters*, **101** (22), 223104, 2012. [5](#)
- [51] Huang, M., Li, S., Zhang, Z., Xiong, X., Li, X., Wu, Y. Multifunctional high-performance van der Waals heterostructures. *Nature Nanotechnology*, **12**, September 2017. [xiv](#), [5](#)
- [52] Sun, L., Wang, C.-Y., Krasnok, A., Choi, J., Shi, J., Gomez-Diaz, J. S., *et al.* Separation of valley excitons in a mos 2 monolayer using a subwavelength asymmetric groove array. *Nature Photonics*, pág. 1, 2019. [xiv](#), [5](#)
- [53] Ghosh, S., Bao, W., Nika, D. L., Subrina, S., Pokatilov, E. P., Lau, C. N., *et al.* Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene. *Nature Materials*, **9**, 555–558, May 2010. [xiv](#), [4](#), [141](#), [143](#)
- [54] Faugeras, C., Faugeras, B., Orlita, M., Potemski, M., Nair, R. R., Geim, A. K. Thermal conductivity of graphene in corbino membrane geometry. *ACS Nano*, **4** (4), 1889–1892, 2010. [xiv](#), [4](#)
- [55] Ayari, A., Cobas, E., Ogundadegbe, O., Fuhrer, M. Realization and electrical characterization of ultrathin crystals of layered transition-metal dichalcogenides. *Journal of Applied Physics*, **101** (1), 014507, 2007. [xiv](#), [4](#)
- [56] Nam, H., Oh, B.-R., Chen, P., Chen, M., Wi, S., Wan, W., *et al.* Multiple MoS₂ transistors for sensing molecule interaction kinetics. *Scientific Reports*, **5** (10546), 2015. [xiv](#), [4](#)
- [57] Bruchhausen, A., Lloyd-Hughes, J., Hettich, M., Gebis, R., Grossmann, M., Ristow, O., *et al.* Investigation of coherent acoustic phonons in terahertz quantum

- cascade laser structures using femtosecond pump-probe spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, **112** (3), 033517, 2012. [xiv](#), [xiv](#), [xv](#), [3](#), [24](#)
- [58] Back, P., Zeytinoglu, S., Ijaz, A., Kroner, M., Imamoğlu, A. Realization of an electrically tunable narrow-bandwidth atomically thin mirror using monolayer MoSe₂. *Phys. Rev. Lett.*, **120**, 037401, Jan 2018. [139](#)
- [59] Morell, N., Reserbat-Plantey, A., Tsioutsios, I., Schädler, K. G., Dubin, F., Koppens, F. H. L., *et al.* High quality factor mechanical resonators based on WSe₂ monolayers. *Nano Letters*, **16** (8), 5102–5108, 2016. [103](#)
- [60] Güttinger, J., Noury, A., Weber, P., Eriksson, A. M., Lagoin, C., Moser, J., *et al.* Energy-dependent path of dissipation in nanomechanical resonators. *Nature Nanotechnology*, **12**, 631, 15th May 2017. [xiv](#), [103](#), [139](#)
- [61] Molina-Sánchez, A., Hummer, K., Wirtz, L. Vibrational and optical properties of MoS₂: From monolayer to bulk. *Surface Science Reports*, **70** (4), 554 – 586, 2015. [xiv](#), [113](#)
- [62] Lu, X., Luo, X., Zhang, J., Quek, S. Y., Xiong, Q. Lattice vibrations and Raman scattering in two-dimensional layered materials beyond graphene. *Nano Research*, **9** (12), 3559–3597, Dec 2016. [103](#), [104](#), [113](#)
- [63] Tongay, S., Zhou, J., Ataca, C., Lo, K., Matthews, T. S., Li, J., *et al.* Thermally driven crossover from indirect toward direct bandgap in 2D semiconductors: MoSe₂ versus MoS₂. *Nano Letters*, **12** (11), 5576–5580, 2012. [xiv](#), [101](#), [104](#), [110](#)
- [64] Tonndorf, P., Schmidt, R., Böttger, P., Zhang, X., Börner, J., Liebig, A., *et al.* Photoluminescence emission and raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂. *Opt. Express*, **21** (4), 4908–4916, Feb 2013. [xiv](#), [101](#), [110](#)
- [65] Lin, M.-F., Kochat, V., Krishnamoorthy, A., Bassman, L., Weninger, C., Zheng, Q., *et al.* Ultrafast non-radiative dynamics of atomically thin MoSe₂. *Nature Communications*, **8** (1), 1745, 2017. [xiv](#), [101](#), [139](#)
- [66] Colvard, C., Merlin, R., Klein, M. V., Gossard, A. C. Observation of folded acoustic phonons in a semiconductor superlattice. *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 298–301, Jul 1980. [xiv](#), [39](#), [49](#), [53](#), [55](#)
- [67] Schorer, R., Abstreiter, G., de Gironcoli, S., Molinari, E., Kibbel, H., Presting, H. In-plane Raman scattering of (001)-Si/Ge superlattices: Theory and experiment. *Phys. Rev. B*, **49**, 5406–5414, Feb 1994. [xiv](#), [39](#), [49](#)

- [68] Fainstein, A., Etchegoin, P., Chamberlain, M. P., Cardona, M., Töttemeyer, K., Eberl, K. Selection rules and dispersion of GaAs/AlAs multiple-quantum-well optical phonons studied by Raman scattering in right-angle, forward, and backscattering in-plane geometries. *Phys. Rev. B*, **51**, 14448–14452, 1995. [xiv](#), [xiv](#), [17](#), [18](#), [39](#), [59](#), [68](#), [174](#)
- [69] Lee, C., Yan, H., Brus, L. E., Heinz, T. F., Hone, J., Ryu, S. Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer MoS₂. *ACS Nano*, **4** (5), 2695–2700, 2010. PMID: 20392077. [xiv](#)
- [70] Large, N., Huntzinger, J.-R., Aizpurua, J., Jusserand, B., Mlayah, A. Raman-brillouin electronic density in short-period superlattices. *Phys. Rev. B*, **82**, 075310, Aug 2010. [xiv](#), [16](#), [18](#), [85](#), [86](#)
- [71] Jusserand, B. Selective resonant interaction between confined excitons and folded acoustic phonons in GaAs/AlAs multi-quantum wells. *Applied Physics Letters*, **103** (9), 093112, 2013. [xiv](#), [16](#), [18](#)
- [72] Gołasa, K., Grzeszczyk, M., Leszczyński, P., Faugeras, C., Nicolet, A. A. L., Wyszomolek, A., *et al.* Multiphonon resonant Raman scattering in MoS₂. *Applied Physics Letters*, **104** (9), 092106, 2014. [xiv](#), [110](#), [121](#)
- [73] del Corro, E., Terrones, H., Elias, A., Fantini, C., Feng, S., Nguyen, M. A., *et al.* Excited excitonic states in 1L, 2L, 3L, and bulk WSe₂ observed by resonant Raman spectroscopy. *ACS Nano*, **8** (9), 9629–9635, 2014.
- [74] Carvalho, B. R., Malard, L. M., Alves, J. M., Fantini, C., Pimenta, M. A. Symmetry-dependent exciton-phonon coupling in 2D and bulk MoS₂ observed by resonance Raman scattering. *Phys. Rev. Lett.*, **114**, 136403, Apr 2015. [119](#), [182](#)
- [75] Scheuschner, N., Gillen, R., Staiger, M., Maultzsch, J. Interlayer resonant Raman modes in few-layer MoS₂. *Phys. Rev. B*, **91**, 235409, Jun 2015. [xiv](#), [106](#), [107](#), [109](#), [111](#), [112](#), [120](#)
- [76] Fainstein, A., Lanzillotti-Kimura, N. D., Jusserand, B., Perrin, B. Strong optical-mechanical coupling in a vertical GaAs/AlAs microcavity for subterahertz phonons and near-infrared light. *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 037403, Jan 2013. [xv](#), [3](#)
- [77] Horzum, S., Sahin, H., Cahangirov, S., Cudazzo, P., Rubio, A., Serin, T., *et al.* Phonon softening and direct to indirect band gap crossover in strained single-layer MoSe₂. *Phys. Rev. B*, **87**, 125415, Mar 2013. [xv](#), [107](#), [108](#), [110](#), [121](#), [130](#)

- [78] Matsuda, O., Tachizaki, T., Fukui, T., Baumberg, J. J., Wright, O. B. Acoustic phonon generation and detection in $\text{GaAsAl}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ quantum wells with picosecond laser pulses. *Phys. Rev. B*, **71**, 115330, Mar 2005. [xv](#), [24](#), [25](#), [26](#), [27](#), [28](#), [33](#), [72](#), [76](#), [125](#)
- [79] Matsuda, O., Wright, O. B. Reflection and transmission of light in multilayers perturbed by picosecond strain pulse propagation. *J. Opt. Soc. Am. B*, **19** (12), 3028–3041, Dec 2002. [25](#), [27](#), [34](#), [36](#), [97](#)
- [80] Pascual-Winter, M. F., Fainstein, A., Jusserand, B., Perrin, B., Lemaître, A. Spectral responses of phonon optical generation and detection in superlattices. *Phys. Rev. B*, **85**, 235443, Jun 2012. [22](#), [26](#), [69](#), [73](#), [132](#)
- [81] Thomsen, C., Strait, J., Vardeny, Z., Maris, H. J., Tauc, J., Hauser, J. J. Coherent phonon generation and detection by picosecond light pulses. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 989–992, Sep 1984. [19](#), [24](#), [25](#), [27](#), [69](#), [97](#), [135](#), [137](#)
- [82] Maznev, A. A., Hofmann, F., Jandl, A., Esfarjani, K., Bulsara, M. T., Fitzgerald, E. A., *et al.* Lifetime of sub-thz coherent acoustic phonons in a gaas-alas superlattice. *Applied Physics Letters*, **102** (4), 041901, 2013. [xv](#)
- [83] Bruchhausen, A., Gebs, R., Hudert, F., Issenmann, D., Klatt, G., Bartels, A., *et al.* Subharmonic resonant optical excitation of confined acoustic modes in a free-standing semiconductor membrane at ghz frequencies with a high-repetition-rate femtosecond laser. *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 077401, Feb 2011. [xv](#), [25](#), [72](#), [125](#), [139](#)
- [84] Cuffe, J., Ristow, O., Chávez, E., Shchepetov, A., Chapuis, P.-O., Alzina, F., *et al.* Lifetimes of confined acoustic phonons in ultrathin silicon membranes. *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 095503, Feb 2013. [141](#), [142](#), [146](#), [148](#), [152](#)
- [85] Maris, H. J. Interaction of sound waves with thermal phonons in dielectric crystals. En: W. P. Mason, R. N. Thurston (eds.) *Physical Acoustics: Principles and Methods*, tomo 8, 1^a ed^{ón}., cap. 6, págs. 279–336. New York and London: Academic Press, 1971. [xv](#), [139](#), [143](#), [144](#), [145](#), [146](#), [147](#), [154](#)
- [86] Boschetto, D., Malard, L., Lui, C. H., Mak, K. F., Li, Z., Yan, H., *et al.* Real-time observation of interlayer vibrations in bilayer and few-layer graphene. *Nano Letters*, **13** (10), 4620–4623, 2013. [xv](#), [101](#)
- [87] Ge, S., Liu, X., Qiao, X., Wang, Q., Xu, Z., Qiu, J., *et al.* Coherent longitudinal acoustic phonon approaching THz frequency in multilayer molybdenum disulfide. *Scientific Reports*, **4**, 5722, 7 2014. [24](#), [124](#), [132](#), [154](#), [162](#)

- [88] Jeong, T. Y., Jin, B. M., Rhim, S. H., Debbichi, L., Park, J., Jang, Y. D., *et al.* Coherent lattice vibrations in mono- and few-layer WSe₂. *ACS Nano*, **10** (5), 5560–5566, 2016. [xv](#), [24](#), [101](#), [124](#), [132](#), [154](#)
- [89] Madelung, O. Semiconductor Data Handbook. Springer, 2004. [2](#), [40](#), [46](#), [50](#), [55](#), [58](#), [61](#), [70](#), [80](#), [89](#), [93](#)
- [90] Bruchhausen, A., Fainstein, A., Soukiassian, A., Schlom, D. G., Xi, X. X., Bernhagen, M., *et al.* Ferroelectricity-induced coupling between light and terahertz-frequency acoustic phonons in BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 197402, Nov 2008. [2](#)
- [91] Tenne, D. A., Bruchhausen, A., Lanzillotti-Kimura, N. D., Fainstein, A., Katiyar, R. S., Cantarero, A., *et al.* Probing nanoscale ferroelectricity by ultraviolet raman spectroscopy. *Science*, **313** (5793), 1614–1616, 2006. [2](#)
- [92] Winter, M. F. P. Tesis de doctorado en física. En: Generación y detección óptica de fonones coherentes en nanoestructuras. Instituto Balseiro, Comisión Nacional de Energía Atómica, 2009. [2](#), [22](#), [72](#), [73](#)
- [93] Kimura, N. D. Tesis de doctorado en física. En: Dinámica de fonones acústicos en multicapas nanométricas. Instituto Balseiro, Comisión Nacional de Energía Atómica, 2009.
- [94] Bruchhausen, A. E. Tesis de doctorado en física. En: Ampliación de la dispersión Raman en sistemas nanoestructurados. Instituto Balseiro, Comisión Nacional de Energía Atómica, 2008. [2](#)
- [95] Lacharmoise, P., Fainstein, A., Jusserand, B., Thierry-Mieg, V. Optical cavity enhancement of light–sound interaction in acoustic phonon cavities. *Applied Physics Letters*, **84** (17), 3274–3276, 2004. [3](#)
- [96] Villafañe, V., Sesin, P., Soubelet, P., Anguiano, S., Bruchhausen, A. E., Rozas, G., *et al.* Optoelectronic forces with quantum wells for cavity optomechanics in gaas/alas semiconductor microcavities. *Phys. Rev. B*, **97**, 195306, May 2018. [3](#), [39](#)
- [97] Villafañe, V., Soubelet, P., Bruchhausen, A. E., Lanzillotti-Kimura, N. D., Jusserand, B., Lemaître, A., *et al.* Slow light and slow acoustic phonons in optophononic resonators. *Phys. Rev. B*, **94**, 205308, Nov 2016. [3](#)
- [98] Bolcatto, P. G., Proetto, C. R., Reboredo, F. A. Collective excitations in spontaneously spin-polarized phases of semiconductor double-quantum-well systems. *Phys. Rev. B*, **67**, 073304, Feb 2003. [3](#)

- [99] Giudici, P., Goñi, A. R., Thomsen, C., Bolcatto, P. G., Proetto, C. R., Eberl, K. Effects of the exchange instability on collective spin and charge excitations of the two-dimensional electron gas. *Phys. Rev. B*, **70**, 235418, Dec 2004. [3](#)
- [100] Geim, A. K., Grigorieva, I. V. Van der waals heterostructures. *Nature*, **499**, 419, 2013. [4](#)
- [101] Ribeiro-Soares, J., Almeida, R. M., Barros, E. B., Araujo, P. T., Dresselhaus, M. S., Cançado, L. G., *et al.* Group theory analysis of phonons in two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B*, **90**, 115438, Sep 2014. [4](#)
- [102] Tang, Q., Jiang, D.-e. Stabilization and band-gap tuning of the 1t-mos2 mono-layer by covalent functionalization. *Chemistry of Materials*, **27** (10), 3743–3748, 2015. [4](#)
- [103] Wilson, J., Yoffe, A. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, **18** (73), 193–335, 1969. [4](#)
- [104] Lee, J.-U., Park, J., Son, Y.-W., Cheong, H. Anomalous excitonic resonance Raman effects in few-layered MoS₂. *Nanoscale*, **7**, 3229–3236, 2015. [5](#), [123](#)
- [105] Zhang, X., Grajal, J., Vazquez-Roy, J. L., Radhakrishna, U., Wang, X., Chern, W., *et al.* Two-dimensional MoS₂-enabled flexible rectenna for Wi- Fi-band wireless energy harvesting. *Nature*, pág. 1, 2019. [5](#)
- [106] Griffiths, D. J. Introduction to electrodynamics. Prentice Hall New Jersey, 1962. [6](#), [60](#)
- [107] Jackson, J. D. Classical Electrodynamics. Wiley and Son, 1999. [6](#), [7](#), [83](#)
- [108] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., Laloe, F. Quantum Mechanics. Wiley-Vch, 1988. [17](#), [42](#)
- [109] Ashcroft, N. W., Mermin, N. D. Solid State Physics. Harcourt Brace Colleg Publishers, Fort Worth, 1976. [13](#), [17](#)
- [110] Yeh, P., Yariv, A., Hong, C.-S. Electromagnetic propagation in periodic stratified media. i. general theory*. *J. Opt. Soc. Am.*, **67** (4), 423–438, Apr 1977. [7](#)
- [111] Saleh, B. E., Teich, M. C., Saleh, B. E. Fundamentals of photonics, tomo 22. Wiley New York, 1991. [9](#), [11](#), [95](#), [96](#)
- [112] Cho, K. Excitons. En: K. Cho (ed.) Internal structure of excitons, tomo 14. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1979. [10](#)

- [113] Woggon, U., Gaponenko, S. V. Excitons in quantum dots. *Physica Status Solidi b*, **189** (2), 285–343, 1995.
- [114] Nozik, A. J., Beard, M. C., Luther, J. M., Law, M., Ellingson, R. J., Johnson, J. C. Semiconductor quantum dots and quantum dot arrays and applications of multiple exciton generation to third-generation photovoltaic solar cells. *Chemical Reviews*, **110** (11), 6873–6890, 2010. [10](#)
- [115] He, K., Kumar, N., Zhao, L., Wang, Z., Mak, K. F., Zhao, H., *et al.* Tightly bound excitons in monolayer WSe_2 . *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 026803, Jul 2014. [10](#)
- [116] Molas, M. R., Faugeras, C., Slobodeniuk, A. O., Nogajewski, K., Bartos, M., Basko, D. M., *et al.* Brightening of dark excitons in monolayers of semiconducting transition metal dichalcogenides. *2D Materials*, **4** (2), 021003, 2017. [101](#)
- [117] Dubey, S., Lisi, S., Nayak, G., Herziger, F., Nguyen, V.-D., Le Quang, T., *et al.* Weakly trapped, charged, and free excitons in single-layer MoS_2 in the presence of defects, strain, and charged impurities. *ACS Nano*, **11** (11), 11206–11216, 2017. [10](#), [143](#)
- [118] Rozas, G. Tesis de doctorado en física. En: Estudio Raman de ultra-alta resolución de la dinámica de fonones acústicos confinados en cavidades. Instituto Balseiro, Comisión Nacional de Energía Atómica, 2011. [12](#)
- [119] Raman, C. V. A new radiation. *Indian Journal of Physics*, **2**, 387, 1928. [13](#)
- [120] Hayes, W., Loudon, R. Scattering of light by crystals. John Wiley & Son, 1978. [14](#), [17](#), [171](#)
- [121] Haussühl, S. Physical Properties of Crystals; An Introduction. Wiley-Vch, 2007. [14](#), [17](#), [51](#), [59](#), [171](#), [175](#)
- [122] Colvard, C., Gant, T. A., Klein, M. V., Merlin, R., Fischer, R., Morkoc, H., *et al.* Folded acoustic and quantized optic phonons in (GaAl)As superlattices. *Phys. Rev. B*, **31**, 2080–2091, Feb 1985. [16](#), [18](#)
- [123] He, J., Djafari-Rouhani, B., Sapriel, J. Theory of light scattering by longitudinal-acoustic phonons in superlattices. *Phys. Rev. B*, **37**, 4086–4098, Mar 1988. [16](#), [39](#)
- [124] Martin, R. M., Falicov, L. M. Introductory concepts. En: M. Cardona (ed.) Topics in Applied Physics. Light Scattering in Solids I, tomo 1, 2^a ed^{ón}. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1987. [17](#), [18](#)

- [125] Cantarero, A., Trallero-Giner, C., Cardona, M. Excitons in one-phonon resonant Raman scattering: Fröhlich and interference effects. *Phys. Rev. B*, **40**, 12290–12295, Dec 1989. [17](#), [39](#)
- [126] Cantarero, A., Trallero-Giner, C., Cardona, M. Excitons in one-phonon resonant Raman scattering: Deformation-potential interaction. *Phys. Rev. B*, **39**, 8388–8397, Apr 1989. [17](#), [39](#)
- [127] Bir, G. L., Pikus, G. E. Theory of deformation potential for semiconductors with a complex band structure. *Soviet Physics - Solid State*, **2**, 2287, 1961.
- [128] Cros, A., Cantarero, A., Trallero-Giner, C., Cardona, M. Resonant raman scattering in quantum wells in high magnetic fields: Deformation-potential interaction. *Phys. Rev. B*, **45**, 6106–6117, Mar 1992. [17](#)
- [129] Thomsen, C., Grahn, H. T., Maris, H. J., Tauc, J. Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses. *Phys. Rev. B*, **34**, 4129, 1986. [19](#), [24](#), [25](#), [27](#), [97](#), [135](#)
- [130] Merlin, R. Generating coherent THz phonons with light pulses. *Solid State Communications*, **102** (2), 207 – 220, 1997. Highlights in Condensed Matter Physics and Materials Science. [19](#), [24](#), [26](#), [27](#)
- [131] Ruello, P., Gusev, V. E. Physical mechanisms of coherent acoustic phonons generation by ultrafast laser action. *Ultrasonics*, **56**, 21–35, 2015. [22](#), [25](#), [26](#), [27](#), [33](#), [97](#)
- [132] Wright, O. B. Thickness and sound velocity measurement in thin transparent films with laser picosecond acoustics. *Journal of Applied Physics*, **71** (4), 1617–1629, 1992.
- [133] Gusev, V. E., Wright, O. B. Ultrafast nonequilibrium dynamics of electrons in metals. *Phys. Rev. B*, **57**, 2878–2888, Feb 1998. [25](#), [27](#), [97](#)
- [134] Hudert, F., Bruchhausen, A., Issenmann, D., Schecker, O., Waitz, R., Erbe, A., *et al.* Confined longitudinal acoustic phonon modes in free-standing si membranes coherently excited by femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. B*, **79**, 201307, May 2009. [25](#), [72](#), [125](#)
- [135] Bruchhausen, A. E. Heat and carrier dynamics related to acoustic strain generation through impulsive absorption of e.m. energy. - apuntes no publicados, laboratorio de fotónica y optoelectrónica - instituto balseiro. [27](#), [28](#)

- [136] Bruchhausen, A. E. Diffusion equation in one dimension: some simple examples. - apuntes no publicados, laboratorio de fotónica y optoelectrónica - instituto balseiro. [28](#)
- [137] Pezeril, T., Ruello, P., Gougeon, S., Chigarev, N., Mounier, D., Breteau, J.-M., *et al.* Generation and detection of plane coherent shear picosecond acoustic pulses by lasers: Experiment and theory. *Phys. Rev. B*, **75**, 174307, May 2007. [33](#), [34](#)
- [138] Bruchhausen, A. E. Detection process in time-resolved pum-probe spectroscopy. - apuntes no publicados, laboratorio de fotónica y optoelectrónica - instituto balseiro. [34](#)
- [139] Economou, E. N. Time-independent green's functions. En: P. Fulde (ed.) Green's Functions in Quantum Physics, tomo 7 de *Springer Series in Solid-State Science*, 2^a ed^{ón}. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1983. [36](#)
- [140] Velasco, V. R., Garcia-Moliner, F., Miglio, L., Colombo, L. Phonon calculations in superperiodic structures: The surface green-function matching approach. *Phys. Rev. B*, **38**, 3172–3179, Aug 1988. [39](#)
- [141] Trallero-Giner, C., García-Moliner, F., Velasco, V. R., Cardona, M. Analysis of the phenomenological models for long-wavelength polar optical modes in semiconductor layered systems. *Phys. Rev. B*, **45**, 11944–11948, May 1992.
- [142] Chamberlain, M. P., Cardona, M., Ridley, B. K. Optical modes in gaas/alas superlattices. *Phys. Rev. B*, **48**, 14356–14364, Nov 1993.
- [143] Bruchhausen, A., Fainstein, A., Jusserand, B., André, R. Resonant raman scattering by CdTe quantum-well-confined optical phonons in a semiconductor microcavity. *Phys. Rev. B*, **73**, 085305, Feb 2006.
- [144] Sood, A. K., Menéndez, J., Cardona, M., Ploog, K. Resonance raman scattering by confined lo and to phonons in GaAs – AlAs superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 2111–2114, May 1985.
- [145] Spencer, G. S., Menéndez, J., Pfeiffer, L. N., West, K. W. Optical-phonon raman-scattering study of short-period GaAs – AlAs superlattices: An examination of interface disorder. *Phys. Rev. B*, **52**, 8205–8218, Sep 1995.
- [146] Shields, A. J., Cardona, M., Eberl, K. Resonant raman line shape of optic phonons in GaAs/AlAs multiple quantum wells. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 412–415, Jan 1994. [39](#)

- [147] Calle, F., Cardona, M., Richter, E., Strauch, D. Frequency gaps for folded acoustic phonons in superlattices. *Solid State Communications*, **72** (12), 1153 – 1158, 1989. [39](#), [49](#)
- [148] Ruf, T., Belitsky, V. I., Spitzer, J., Sapega, V. F., Cardona, M., Ploog, K. Raman scattering from folded phonon dispersion gaps. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 3035–3038, Nov 1993.
- [149] Belitsky, V. I., Ruf, T., Spitzer, J., Cardona, M. Theory of disorder-induced acoustic-phonon raman scattering in quantum wells and superlattices. *Phys. Rev. B*, **49**, 8263–8272, Mar 1994.
- [150] Claps, R., Dimitropoulos, D., Jalali, B., Jusserand, B. Raman scattering from acoustic modes in Si/Ge superlattice waveguides. *Superlattices and Microstructures*, **39** (6), 501 – 516, 2006. [39](#), [50](#)
- [151] Rytov, S. M., Zhurnal, A. Acoustic properties of stratified media. *Soviet Physics Acoustics*, **2**, 68, 1956. [39](#), [49](#), [53](#), [55](#)
- [152] Jusserand, B., Alexandre, F. M. C., Dubard, J., Paquet, D. Raman scattering study of acoustical zone-center gaps in GaAs/AlAs superlattices. *Phys. Rev. B*, **33**, 2897–2899, Feb 1986. [49](#)
- [153] Santos, P. V., Ley, L., Mebert, J., Koblinger, O. Frequency gaps for acoustic phonons in a-Si:H/a-SiN_x:H superlattices. *Phys. Rev. B*, **36**, 4858–4867, Sep 1987. [39](#), [49](#), [53](#), [55](#)
- [154] Scamarcio, G., Haines, M., Abstreiter, G., Molinari, E., Baroni, S., Fischer, A., *et al.* Micro-raman scattering in ultrathin-layer superlattices: Evidence of zone-center anisotropy of optical phonons. *Phys. Rev. B*, **47**, 1483–1488, Jan 1993. [39](#)
- [155] Hessmer, R., Huber, A., Egeler, T., Haines, M., Tränkle, G., Weimann, G., *et al.* Interface-phonon dispersion and confined-optical-mode selection rules of gaas/alas superlattices studied by micro-raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **46**, 4071–4076, Aug 1992.
- [156] Richter, E., Strauch, D. Lattice dynamics of GaAs/AlAs superlattices. *Solid State Communications*, **64** (6), 867 – 870, 1987. [39](#), [49](#)
- [157] Manuel, P., Sai-Halasz, G. A., Chang, L. L., Chang, C.-A., Esaki, L. Resonant raman scattering in a semiconductor superlattice. *Phys. Rev. Lett.*, **37**, 1701–1704, Dec 1976. [40](#)

- [158] Schorer, R., Abstreiter, G., Kibbel, H., Presting, H. Resonant-raman-scattering study on short-period si/ge superlattices. *Phys. Rev. B*, **50**, 18211–18218, Dec 1994. [40](#)
- [159] Large, N., Huntzinger, J. R., Aizpurua, J., Jusserand, B., Mlayah, A. Raman-brillouin electronic density in short-period superlattices. *Physical Review B*, **82**, 075310, 2010. [40](#), [58](#), [70](#), [76](#)
- [160] Jusserand, B. Selective resonant interaction between confined excitons and folded acoustic phonons in gaas/alas multi-quantum wells. *Applied Physics Letters*, **103** (9), 093112, 2013.
- [161] Jusserand, B., Fainstein, A., Ferreira, R., Majrab, S., Lemaitre, A. Dispersion and damping of multiple quantum-well polaritons from resonant brillouin scattering by folded acoustic modes. *Phys. Rev. B*, **85**, 041302, Jan 2012. [40](#)
- [162] URL www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/, pagina web del instituto Fisico-Tecnico Ioffe. [40](#), [58](#), [80](#), [89](#), [93](#)
- [163] Bastard, G. Wave Mechanics applied to Semiconductor Heterostructures. Les éditions de Physique, 1988. [41](#), [42](#), [43](#), [45](#), [87](#)
- [164] Huang, M. Z., Ching, W. A minimal basis semi-ab initio approach to the band structures of semiconductors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **46**, 977, 1985. [41](#)
- [165] Chelikowsky, J. R., Cohen, M. L. Nonlocal pseudopotential calculation for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors. *Phys. Rev. B*, **14**, 556, 1976. [41](#)
- [166] Etchegoin, P., Fainstein, A., Sirenko, A. A., Koopmans, B., Richards, B., Santos, P. V., *et al.* Optics of multiple quantum wells uniaxially stressed along the growth axis. *Phys. Rev. B*, **53**, 13663, 1996. [47](#), [60](#)
- [167] Sirenko, A. A., Etchegoin, P., Fainstein, A., Eberl, K., Cardona, M. Birefringence in the transparency region of GaAs/AlAs multiple quantum wells. *Phys. Rev. B*, **60**, 8253–8261, 1999. [47](#), [60](#)
- [168] Damen, T. C., Porto, S. P. S., Tell, B. Raman effect in zinc oxide. *Phys. Rev.*, **142**, 570–574, Feb 1966. [47](#)
- [169] Giannozzi, P., de Gironcoli, S., Pavone, P., Baroni, S. Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Phys. Rev. B*, **43**, 7231, 1991. [49](#), [50](#)

- [170] Fedorov, F. I. Theory of Elastic Waves in Crystals. 1^a ed^{ón}. Springer US, 1968. [50](#), [51](#), [53](#)
- [171] Jaeken, J. W., Cottenier, S. Solving the Christoffel equation: Phase and group velocities. *Computer Physics Communications*, **207**, 445 – 451, 2016. [50](#), [51](#), [53](#)
- [172] Powell, R. Symmetry, group theory, and physical properties of crystals. Springer, 2010. [51](#), [59](#), [171](#), [175](#)
- [173] Burenkov, Y. A. Temperature dependences of the elastic constants of GaAs. *Sov. Phys. Solid State*, **15** (6), 1175–1177, 1973. [55](#)
- [174] Sadao, A. GaAs, AlAs, and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$: Material parameters for use in research and device applications. *Journal of Applied Physics*, **58** (3), R1–R29, 1985. [55](#)
- [175] Jusserand, B., Paquet, D., Molloy, F., Alexandre, F., Roux, G. L. Influence of the supercell structure on the folded acoustic raman line intensities in superlattices. *Phys. Rev. B*, **35**, 2808, 1987. [62](#)
- [176] Daly, B. C., Kang, K., Wang, Y., Cahill, D. G. Picosecond ultrasonic measurements of attenuation of longitudinal acoustic phonons in silicon. *Phys. Rev. B*, **80**, 174112, Nov 2009. [69](#), [76](#), [139](#), [145](#)
- [177] Duquesne, J.-Y., Perrin, B. Ultrasonic attenuation in a quasicrystal studied by picosecond acoustics as a function of temperature and frequency. *Phys. Rev. B*, **68**, 134205, Oct 2003. [69](#), [76](#), [144](#), [145](#), [146](#)
- [178] Seyler, J., Wybourne, M. N. Acoustic waveguide modes observed in electrically heated metal wires. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 1427–1430, Aug 1992. [70](#)
- [179] Wei, Q., Tian, Y., Zuo, S.-Y., Cheng, Y., Liu, X.-J. Experimental demonstration of topologically protected efficient sound propagation in an acoustic waveguide network. *Phys. Rev. B*, **95**, 094305, Mar 2017.
- [180] Achilleos, V., Richoux, O., Theocharis, G., Frantzeskakis, D. J. Acoustic solitons in waveguides with helmholtz resonators: Transmission line approach. *Phys. Rev. E*, **91**, 023204, Feb 2015. [70](#)
- [181] Bartels, A., Dekorsy, T., Kurz, H., Köhler, K. Coherent zone-folded longitudinal acoustic phonons in semiconductor superlattices: Excitation and detection. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1044–1047, Feb 1999. [72](#), [76](#)
- [182] Sun, C.-K., Liang, J.-C., Yu, X.-Y. Coherent acoustic phonon oscillations in semiconductor multiple quantum wells with piezoelectric fields. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 179–182, Jan 2000. [76](#)

- [183] Devos, A., Poinssotte, F., Groenen, J., Dehaese, O., Bertru, N., Ponchet, A. Strong generation of coherent acoustic phonons in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 207402, May 2007. [76](#)
- [184] Dávalos, A. L., Zanette, D. Fundamentals of electromagnetism: vacuum electrodynamics, media, and relativity. Springer, 2013. [83](#)
- [185] Waldecker, L., Bertoni, R., Ernstorfer, R., Vorberger, J. Electron-phonon coupling and energy flow in a simple metal beyond the two-temperature approximation. *Phys. Rev. X*, **6**, 021003, Apr 2016. [94](#)
- [186] Sekine, T., Izumi, M., Nakashizu, T., Uchinokura, K., Matsuura, E. Raman scattering and infrared reflectance in 2H – MoSe₂. *Journal of the Physical Society of Japan*, **49** (3), 1069–1077, 1980. [101](#)
- [187] Arora, A., Nogajewski, K., Molas, M., Koperski, M., Potemski, M. Exciton band structure in layered MoSe₂: from a monolayer to the bulk limit. *Nanoscale*, **7**, 20769–20775, 2015. [101](#), [120](#), [165](#)
- [188] Kumar, S., Schwingenschlögl, U. Thermoelectric response of bulk and monolayer MoSe₂ and WSe₂. *Chemistry of Materials*, **27** (4), 1278–1284, 2015. [101](#), [108](#), [110](#), [144](#)
- [189] Shi, H., Yan, R., Bertolazzi, S., Brivio, J., Gao, B., Kis, A., *et al.* Exciton dynamics in suspended monolayer and few-layer mos₂ 2d crystals. *ACS Nano*, **7** (2), 1072–1080, 2013. [101](#)
- [190] Mannebach, E. M., Duerloo, K.-A. N., Pellouchoud, L. A., Sher, M.-J., Nah, S., Kuo, Y.-H., *et al.* Ultrafast electronic and structural response of monolayer mos₂ under intense photoexcitation conditions. *ACS Nano*, **8** (10), 10734–10742, 2014.
- [191] Czech, K. J., Thompson, B. J., Kain, S., Ding, Q., Shearer, M. J., Hamers, R. J., *et al.* Measurement of ultrafast excitonic dynamics of few-layer mos₂ using state-selective coherent multidimensional spectroscopy. *ACS Nano*, **9** (12), 12146–12157, 2015.
- [192] Ceballos, F., Zhao, H. Ultrafast laser spectroscopy of two-dimensional materials beyond graphene. *Advanced Functional Materials*, **27** (1604509), 1616–3028, 2017. [101](#)
- [193] He, B., Zhang, C., Zhu, W., Li, Y., Liu, S., Zhu, X., *et al.* Coherent optical phonon oscillation and possible electronic softening in wte₂ crystals. *Scientific Reports*, **6** (30487), 2016. [101](#)

- [194] Kim, T., Ding, D., Yim, J.-H., Jho, Y.-D., Minnich, A. J. Elastic and thermal properties of free-standing molybdenum disulfide membranes measured using ultrafast transient grating spectroscopy. *APL Materials*, **5** (8), 086105, 2017. [101](#)
- [195] Greener, J. D. G., Akimov, A. V., Gusev, V. E., Kudrynskyi, Z. R., Beton, P. H., Kovalyuk, Z. D., *et al.* Coherent acoustic phonons in van der Waals nanolayers and heterostructures. *Phys. Rev. B*, **98**, 075408, Aug 2018. [101](#)
- [196] Li, Y., Chernikov, A., Zhang, X., Rigosi, A., Hill, H. M., van der Zande, A. M., *et al.* Measurement of the optical dielectric function of monolayer transition-metal dichalcogenides: MoS₂, MoSe₂, WS₂, and WSe₂. *Phys. Rev. B*, **90**, 205422, Nov 2014. [101](#), [105](#), [106](#), [120](#), [132](#), [164](#), [183](#)
- [197] Li, S.-L., Miyazaki, H., Song, H., Kuramochi, H., Nakaharai, S., Tsukagoshi, K. Supporting information - quantitative raman spectrum and reliable thickness identification for atomic layers on insulating substrates, 2012. [102](#), [183](#)
- [198] Buscema, M., Steele, G. A., van der Zant, H. S. J., Castellanos-Gomez, A. The effect of the substrate on the Raman and photoluminescence emission of single-layer MoS₂. *Nano Research*, **7** (4), 561–571, Apr 2014. [103](#), [130](#), [154](#), [164](#)
- [199] Luo, X., Zhao, Y., Zhang, J., Toh, M., Kloc, C., Xiong, Q., *et al.* Effects of lower symmetry and dimensionality on Raman spectra in two-dimensional WSe₂. *Phys. Rev. B*, **88**, 195313, Nov 2013. [103](#), [104](#), [108](#), [112](#)
- [200] Will, M., Hamer, M., Müller, M., Noury, A., Weber, P., Bachtold, A., *et al.* High quality factor graphene-based two-dimensional heterostructure mechanical resonator. *Nano Letters*, **17** (10), 5950–5955, 2017. [103](#)
- [201] Kuc, A., Zibouche, N., Heine, T. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS₂. *Phys. Rev. B*, **83**, 245213, Jun 2011. [104](#)
- [202] Lebègue, S., Eriksson, O. Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory. *Phys. Rev. B*, **79**, 115409, Mar 2009. [104](#)
- [203] Zhu, Z. Y., Cheng, Y. C., Schwingenschlögl, U. Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors. *Phys. Rev. B*, **84**, 153402, Oct 2011. [106](#)
- [204] Zhang, X., Han, W. P., Wu, J. B., Milana, S., Lu, Y., Li, Q. Q., *et al.* Raman spectroscopy of shear and layer breathing modes in multilayer MoS₂. *Phys. Rev. B*, **87**, 115413, Mar 2013. [107](#), [108](#), [109](#), [112](#), [113](#), [123](#)

- [205] Zhao, Y., Luo, X., Li, H., Zhang, J., Araujo, P. T., Gan, C. K., *et al.* Interlayer breathing and shear modes in few-trilayer MoS₂ and WSe₂. *Nano Letters*, **13** (3), 1007–1015, 2013. [113](#), [117](#), [123](#)
- [206] Ribeiro-Soares, J., Almeida, R. M., Barros, E. B., Araujo, P. T., Dresselhaus, M. S., Cançado, L. G., *et al.* Group theory analysis of phonons in two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B*, **90**, 115438, Sep 2014. [107](#), [108](#), [109](#), [112](#)
- [207] Molina-Sánchez, A., Wirtz, L. Phonons in single-layer and few-layer MoS₂ and WS₂. *Phys. Rev. B*, **84**, 155413, Oct 2011. [108](#), [110](#)
- [208] Late, D. J., Shirodkar, S. N., Waghmare, U. V., Dravid, V. P., Rao, C. N. R. Thermal expansion, anharmonicity and temperature-dependent raman spectra of single- and few-layer MoSe₂ and WSe₂. *ChemPhysChem*, **15** (8), 1592–1598, 2014. [110](#)
- [209] Berkdemir, A., Gutiérrez, H. R., Botello-Méndez, A. R., Perea-López, N., Elías, A. L., Chia, C.-I., *et al.* Identification of individual and few layers of WS₂ using Raman spectroscopy. *Scientific Reports*, **3** (1755), 2013. [110](#)
- [210] Chakraborty, B., Matte, H. S. S. R., Sood, A. K., Rao, C. N. R. Layer-dependent resonant Raman scattering of a few layer MoS₂. *Journal of Raman Spectroscopy*, **44** (1), 92–96, 2013.
- [211] Gołasa, K., Grzeszczyk, M., Bożek, R., Leszczyński, P., Wysmolek, A., Potemski, M., *et al.* Resonant Raman scattering in MoS₂—from bulk to monolayer. *Solid State Communications*, **197**, 53 – 56, 2014.
- [212] Lee, J.-U., Kim, K., Cheong, H. Resonant raman and photoluminescence spectra of suspended molybdenum disulfide. *2D Materials*, **2** (4), 044003, 2015. [110](#)
- [213] Li, S.-L., Miyazaki, H., Song, H., Kuramochi, H., Nakaharai, S., Tsukagoshi, K. Quantitative Raman spectrum and reliable thickness identification for atomic layers on insulating substrates. *ACS Nano*, **6** (8), 7381–7388, 2012. [110](#), [119](#), [182](#)
- [214] Froehlicher, G., Lorchat, E., Fernique, F., Joshi, C., Molina-Sánchez, A., Wirtz, L., *et al.* Unified description of the optical phonon modes in N-layer MoTe₂. *Nano Letters*, **15** (10), 6481–6489, 2015. [113](#), [117](#), [123](#)
- [215] Chen, S.-Y., Zheng, C., Fuhrer, M. S., Yan, J. Helicity-resolved raman scattering of MoS₂, MoSe₂, WS₂, and WSe₂ atomic layers. *Nano Letters*, **15** (4), 2526–2532, 2015. [123](#)

- [216] Zhao, Y., Luo, X., Zhang, J., Wu, J., Bai, X., Wang, M., *et al.* Interlayer vibrational modes in few-quintuple-layer Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3 two-dimensional crystals: Raman spectroscopy and first-principles studies. *Phys. Rev. B*, **90**, 245428, Dec 2014. [113](#)
- [217] Ji, J., Dong, S., Zhang, A., Zhang, Q. Low-frequency interlayer vibration modes in two-dimensional layered materials. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **80** (Supplement C), 130–141, 2016. [113](#), [114](#), [115](#)
- [218] Liang, L., Zhang, J., Sumpter, B. G., Tan, Q.-H., Tan, P.-H., Meunier, V. Low-frequency shear and layer-breathing modes in raman scattering of two-dimensional materials. *ACS Nano*, **11** (12), 11777–11802, 2017. [113](#), [116](#), [134](#)
- [219] Liang, L., Piretzky, A. A., Sumpter, B. G., Meunier, V. Interlayer bond polarizability model for stacking-dependent low-frequency Raman scattering in layered materials. *Nanoscale*, págs. 15340–15355, 2017. [114](#), [115](#), [116](#)
- [220] Roy, A., Movva, H. C. P., Satpati, B., Kim, K., Dey, R., Rai, A., *et al.* Structural and electrical properties of MoTe_2 and MoSe_2 grown by molecular beam epitaxy. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8** (11), 7396–7402, 2016. [114](#), [117](#)
- [221] Coehoorn, R., Haas, C., Dijkstra, J., Flipse, C. J. F., de Groot, R. A., Wold, A. Electronic structure of MoSe_2 , MoS_2 , and WSe_2 . i. band-structure calculations and photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **35**, 6195–6202, Apr 1987. [114](#), [117](#)
- [222] Renucci, J. B., Tyte, R. N., Cardona, M. Resonant Raman scattering in silicon. *Phys. Rev. B*, **11**, 3885–3895, May 1975. [119](#), [181](#)
- [223] Yoon, D., Moon, H., Son, Y.-W., Choi, J. S., Park, B. H., Cha, Y. H., *et al.* Interference effect on Raman spectrum of graphene on SiO_2/Si . *Phys. Rev. B*, **80**, 125422, Sep 2009. [119](#), [182](#)
- [224] Terrones, H., Del Corro, E., Feng, S., Poumirol, J. M., Rhodes, D., Smirnov, N. R. L. Z., D. and Pradhan, *et al.* New first order Raman-active modes in few layered transition metal dichalcogenides. *Scientific Reports*, **4**, 4215, 2014. [120](#)
- [225] Qiu, D. Y., da Jornada, F. H., Louie, S. G. Optical spectrum of MoS_2 : Many-body effects and diversity of exciton states. *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 216805, Nov 2013. [120](#)
- [226] Bradley, A. J., M. Ugeda, M., da Jornada, F. H., Qiu, D. Y., Ruan, W., Zhang, Y., *et al.* Probing the role of interlayer coupling and coulomb interactions on

- electronic structure in few-layer mose2 nanostructures. *Nano Letters*, **15** (4), 2594–2599, 2015. [120](#)
- [227] Arora, A., Koperski, M., Nogajewski, K., Marcus, J., Faugeras, C., Potemski, M. Excitonic resonances in thin films of WSe₂: from monolayer to bulk material. *Nanoscale*, **7**, 10421–10429, 2015. [120](#)
- [228] Carvalho, B. R., Malard, L. M., Alves, J. M., Fantini, C., Pimenta, M. A. Symmetry-dependent exciton-phonon coupling in 2d and bulk MoS₂ observed by resonance Raman scattering. *Phys. Rev. Lett.*, **114**, 136403, Apr 2015. [121](#)
- [229] Ugeda, M. M., Bradley, S.-F., Aaron J. and Shi, da Jornada, F. H., Zhang, Y., Qiu, D. Y., Ruan, W., *et al.* Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor. *Nature Materials*, **13**, 1091, 2014. [121](#)
- [230] Wang, G., Robert, C., Suslu, A., Chen, S., Bin Yang, Alamdari, S., Gerber, I. C., *et al.* Spin-orbit engineering in transition metal dichalcogenide alloy monolayers. *Nature Communications*, **6**, 10110, 2015. [121](#)
- [231] MacNeill, D., Heikes, C., Mak, K. F., Anderson, Z., Kormányos, A., Zólyomi, V., *et al.* Breaking of valley degeneracy by magnetic field in monolayer MoSe₂. *Phys. Rev. Lett.*, **114**, 037401, Jan 2015. [121](#)
- [232] Conley, H. J., Wang, B., Ziegler, J. I., Haglund, R. F., Pantelides, S. T., Bolotin, K. I. Bandgap engineering of strained monolayer and bilayer MoS₂. *Nano Letters*, **13** (8), 3626–3630, 2013. [130](#), [164](#), [165](#)
- [233] Daly, B. C., Norris, T. B., Chen, J., Khurgin, J. B. Picosecond acoustic phonon pulse propagation in silicon. *Phys. Rev. B*, **70**, 214307, Dec 2004. [139](#)
- [234] Mannebach, E. M., Nyby, C., Ernst, F., Zhou, Y., Tolsma, J., Li, Y., *et al.* Dynamic optical tuning of interlayer interactions in the transition metal dichalcogenides. *Nano Letters*, **17** (12), 7761–7766, 2017. [139](#)
- [235] Scuri, G., Zhou, Y., High, A. A., Wild, D. S., Shu, C., De Greve, K., *et al.* Large excitonic reflectivity of monolayer MoSe₂ encapsulated in hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. Lett.*, **120**, 037402, Jan 2018. [139](#)
- [236] Srivastava, G. P. The Physics of Phonons. 1^a ed^{ón}. NY: Adam Hilger, 1990. [140](#), [141](#), [143](#), [144](#), [146](#), [147](#), [148](#), [152](#), [153](#)
- [237] Ziman, J. M. Electrons and Phonons, The Theory of Transport Phenomena in Solids. 1^a ed^{ón}. Oxford: Oxford University Press, 1960. [141](#), [154](#)

- [238] Maznev, A. A. Boundary scattering of phonons: Specularity of a randomly rough surface in the small-perturbation limit. *Phys. Rev. B*, **91**, 134306, Apr 2015. [141](#)
- [239] Shafqat, A., Iqbal, T., Majid, A. A DFT study of intrinsic point defects in monolayer MoSe₂. *AIP Advances*, **7** (10), 105306, 2017. [143](#)
- [240] Al-Otaibi, J., Srivastava, G. P. Three-phonon scattering processes and thermal conductivity in iv-chalcogenides. *Journal of Physics: Condens. Matter*, **27** (10), 335801, 2015. [143](#)
- [241] Callaway, J. Model for lattice thermal conductivity at low temperatures. *Phys. Rev.*, **113**, 1046–1051, Feb 1959. [146](#)
- [242] Chen, Z., Wei, Z., Chen, Y., Dames, C. Anisotropic debye model for the thermal boundary conductance. *Phys. Rev. B*, **87**, 125426, Mar 2013. [147](#), [148](#), [150](#)
- [243] Brugger, K. Generalized Grüneisen parameters in the anisotropic debye model. *Phys. Rev.*, **137**, A1826–A1827, Mar 1965. [148](#)
- [244] Beardsley, R., Akimov, A. V., Greener, J. D. G., Mudd, G. W., Sandeep, S., Kudrynskyi, Z. R., *et al.* Nanomechanical probing of the layer/substrate interface of an exfoliated InSe sheet on sapphire. *Scientific Reports*, **6** (26979), 2016. [154](#), [162](#)
- [245] Hettich, M., Jacob, K., Ristow, O., Schubert, M., Bruchhausen, A., Gusev, V., *et al.* Viscoelastic properties and efficient acoustic damping in confined polymer nano-layers at GHz frequencies. *Scientific Reports*, **6** (33471), 2016. [154](#), [157](#), [158](#)
- [246] Pezeril, T., Chigarev, N., Mounier, D., Gougeon, S., Ruello, P., Breteau, J.-M., *et al.* Lumped oscillations of a nanofilm at adhesion bond. *The European Physical Journal*, **153**, 207, May 2008. [157](#), [159](#)
- [247] Grossmann, M., Schubert, M., He, C., Brick, D., Scheer, E., Hettich, M., *et al.* Characterization of thin-film adhesion and phonon lifetimes in Al/Si membranes by picosecond ultrasonics. *New Journal of Physics*, **19** (5), 053019, 2017. [158](#)
- [248] Tas, G., Loomis, J. J., Maris, H. J., Bailes, A. A., Seiberling, L. E. Picosecond ultrasonics study of the modification of interfacial bonding by ion implantation. *Applied Physics Letters*, **72** (18), 2235–2237, 1998. [154](#), [157](#), [159](#)
- [249] Soubelet, P., Bruchhausen, A. E., Fainstein, A., Nogajewski, K., Faugeras, C. Resonance effects in the Raman scattering of monolayer and few-layer MoSe₂. *Phys. Rev. B*, **93**, 155407, Apr 2016. [165](#)

-
- [250] Soubelet, P., Reynoso, A. A., Fainstein, A., Nogajewski, K., Potemski, M., Fau-
geras, C., *et al.* The lifetime of interlayer breathing modes of few-layer 2H-MoSe₂
membranes. *Nanoscale*, **11**, 10446–10453, 2019. [166](#)
- [251] Delhaye, J. A. M. B. M., Barbillat, J., Silva, E. D. Raman Microscopy, Develop-
ment and Applications. San Diego: Academic Press, 1996. [182](#)
- [252] Palik, E. Handbook of Optical Constants of Solids, tomo 3. San Diego: Academic
Press, 1998. [183](#)
- [253] Malitson, I. H. Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica.
J. Opt. Soc. Am., **55** (10), 1205–1209, 1965. [183](#)

Publicaciones

C.0.1. Publicaciones asociadas a esta tesis

1. **P. Soubelet**, A. A. Reynoso, A. Fainstein, K. Nogajewski, M. Potemski, C. Faugeras and A. E. Bruchhausen. The lifetime of interlayer breathing modes of few-layer 2H-MoSe₂ membranes. *Nanoscale*, 2019,11, 10446-10453.
2. V. Villafañe, P. Sesin, **P. Soubelet**, A. E. Bruchhausen, N. D. Lanzillotti-Kimura, B. Jusserand, A. Lemaître, and A. Fainstein. Optoelectronic forces for cavity optomechanics in GaAs/AlAs semiconductor microcavities. *Phys. Rev. B* 97, 195306 (2018).
3. V. Villafañe, **P. Soubelet**, A. E. Bruchhausen, N. D. Lanzillotti-Kimura, B. Jusserand, A. Lemaître, and A. Fainstein. Slow light and slow acoustic photons in optophononic resonator. *Phys. Rev. B* 94, 205308 (2016). Sugerencia del editor.
4. **P. Soubelet**, A. E. Bruchhausen, A. Fainstein, K. Nogajewski, and C. Faugeras. Resonance effects in the Raman scattering of monolayer and few-layer MoSe₂. *Phys. Rev. B* 93, 155407 (2016).
5. P. Sesin, **P. Soubelet**, V. Villafañe, A. E. Bruchhausen, B. Jusserand, A. Lemaître, N. D. Lanzillotti-Kimura, and A. Fainstein. Dynamical optical tuning of the coherent phonon detection sensitivity in DBR-based GaAs optomechanical resonators. *Phys. Rev. B* 92, 075307 (2015).

C.0.2. Publicaciones adicionales realizadas durante el período de la tesis

1. F. D. Mazzitelli, M. D. Mazzitelli and **P. Soubelet**. Solution of the Schroedinger equation for piecewise harmonic potentials: remarks on the asymptotic behaviour of the wave funtions. *American Journal of Physics* Vol.85, Issue 10 (2017).

Agradecimientos

Quisiera agradecer a las muchas personas que aportaron a mi formación a lo largo de estos años. En particular, agradezco a mi director de tesis, el Dr. Axel Bruchhausen, por su paciencia y dedicación en la tarea de formarme profesionalmente en la investigación científica y al Dr. Alejandro Fainstein por las discusiones y aportes enriquecedores al entendimiento de los sistemas estudiados.

Agradezco de manera especial al Dr. Clément Faugeras por haberme posibilitado el acceso a las muestras de TMDCs y permitirme trabajar junto a él a lo largo de su año sabático en Argentina.

Agradezco a los jurados Dr. Esteban Gayone, Dra. Ana María Llois, Dr. Luis Foà Torres, Dr. Blas Alascio y Armando Aligia por haber aceptado la tarea de evaluar esta tesis y, en particular, al Dr. Diego Grosz quien, además de jurado, cumplió con dedicación el rol de revisor.

Agradezco al CONICET por su financiamiento a través del programa de becas doctorales, al Instituto Balseiro y a la Comisión Nacional de Energía Atómica por facilitarme el acceso a las instalaciones del Laboratorio de Fotónica y Óptica electrónica en las cuales realicé el presente trabajo de investigación.

Quisiera agradecer a mis compañeros del laboratorio, en general, por hacer muy agradable el lugar de trabajo.

Finalmente, a mi novia, Viviana Villafañe, con quien compartí la experiencia de escribir, codo a codo y cada uno, una tesis doctoral; y a mi familia, quienes desde la distancia siempre me han brindado su cariño y apoyo.

